



**Universidade de
Aveiro
2007**

Departamento de Química

**Fátima Isabel Cordeiro Caracterização por cromatografia gasosa de óleos
Mirante vegetais e ceras parafínicas**



Fátima Isabel Cordeiro Mirante Caracterização por cromatografia gasosa de óleos vegetais e ceras parafínicas

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Métodos Instrumentais e Controlo de Qualidade Analítica, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Armando Silvestre e do Prof. Doutor João Coutinho, Professores Associados do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Aos meus pais.

o júri

presidente

Doutor Armando da Costa Duarte
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre
Professor Associado da Universidade de Aveiro

Doutora Maria Isabel Guerreiro da Costa Ismael
Professora Auxiliar da Universidade da Beira Interior

agradecimentos

Não queria deixar de agradecer a todos aqueles que de alguma forma apoiaram, incentivaram e colaboraram na realização deste trabalho.

Antes de mais, aos meus orientadores, Doutor *Armando Silvestre*, pela dedicação e interesse na orientação do trabalho e ao *Doutor João Coutinho*, pelo apoio e compreensão manifestados durante o longo trabalho subjacente à presente dissertação. Sinto-me profundamente honrada e agradecida pela oportunidade que me facultou de conciliar a elaboração da mesma com a bolsa de investigação.

Um agradecimento especial à Doutora *Isabel Marrucho*, não só pela amizade mas também pelo interesse e apoio manifestados.

Aos *colegas do grupo PATH e do Departamento de Química*, que me premiaram com a sua companhia durante 2 anos e que de alguma forma contribuíram e facilitaram o presente trabalho, quer através da partilha de experiências e conhecimentos, ou simplesmente pelo incentivo e apoio manifestados. Para a *Carla Gonçalves*, para a *Cármem Freire* e para a *Andreia* um agradecimento muito especial!

Agradeço também particularmente à *Sandra Gago*, não só pela amizade mas também pelo constante apoio e incentivo, bem como aos colegas e amigos *Salette Balula*, *Susana Quintal*, *Penka Girginova*, *Isabel Vieira*, *Sérgio Lima*, *Cristiano Dias* e *Luis Silva*.

Aos *colegas de mestrado* pelo companheirismo e grande amizade.

A toda a minha família, em especial aos *meus pais* e aos *meus irmãos*, por todo o apoio.

Ao *Hugo Miguel*, não só pela amizade que nos une mas também pelo carinho e apoio.

Muito obrigada!!!

palavras-chave

Biodiesel; Materiais de mudança de fase; Óleos e gorduras vegetais; Ceras parafínicas; Transesterificação;

resumo

Grande parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. A escassez das fontes de energia, especialmente da energia fóssil, devido à impossibilidade de renovação, tem motivado o desenvolvimento de novas tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia e menos poluentes. O biodiesel é composto por ésteres metílicos ou etílicos de ácidos gordos, obtido de fontes renováveis através de uma reacção de transesterificação. Este combustível é biodegradável, renovável e tem baixos níveis de emissão de CO₂, comparado com os combustíveis convencionais, apresentando características físico-químicas semelhantes às do diesel fóssil.

Sendo o sector habitacional, um dos grandes responsáveis, junto com os transportes pelos elevados consumos energéticos, uma forma de minimizar consumos é através da utilização de sistemas de armazenamento de energia ou isolamentos térmicos mais eficientes. Os óleos e gorduras vegetais saturados, tal como as ceras parafínicas, fundem a temperaturas ideais para serem utilizados como armazenadores de energia sob a forma de calor latente. As gorduras vegetais podem assim ser um biomaterial renovável alternativo aos materiais de mudança de fase (PCM) convencionais.

Neste trabalho foram caracterizadas por CG-MS várias amostras de óleos e gorduras vegetais transesterificadas, assim como de algumas amostras de biodiesel.

As concentrações dos ácidos gordos presentes nos óleos e gorduras vegetais analisadas encontram-se dentro dos intervalos apresentados na literatura. A amostra de óleo de coco foi derivatizada e analisada directamente no GC-MS sem transesterificação, de modo a determinar-se a composição dos triglicerídeos.

Algumas das gorduras estudadas foram caracterizados por DSC e verifica-se que as manteigas de cacau, kpangnan, karité e o óleo de coco virgem apresentam uma entalpia de fusão elevada o que permite que possam ser utilizadas como PCM.

Foram ainda caracterizadas por GC-MS algumas amostras de ceras parafínicas extraídas de crudes, que também podem ser utilizadas como PCMs. Desenvolveu-se ainda, um método fiável para análise de ceras em GC-FID.

keywords

Biodiesel; Phase change materials; Vegetable oils and fats; Paraffins waxes, Transesterification

abstract

Most of the energy consumed in the world comes from petroleum, charcoal and natural gas. The scarceness of energy sources, especially fossil ones, has been a strong incentive towards the development of new and less pollutant technologies based on renewable energy resources.

Biodiesel is constituted by methyl or ethyl esters of fatty acids obtained from renewable resources through a transesterification reaction. This fuel is biodegradable, renewable, results in low CO₂ emission levels, (unlike other common fuels) and has similar physical-chemical properties when compared with fossil diesel.

Since housing and transportation are among the main energetic consumption sources, the use of some form of energy storage systems or more efficient thermal isolation can be important ways to minimize consumption. Saturated vegetable oils and fats, such as paraffinic waxes, have melting temperatures that render them ideal for latent heat energy storage. Vegetable fats can therefore constitute an alternative renewable biomaterial to common phase change materials (PCM).

In the present work, several samples of transesterificated vegetable oils and fats, as well as some biodiesels, were characterized by GC-MS, the concentrations of fatty acids in vegetable oils and fats being in agreement with available literature. Coconut oil was directly analysed in GC-MS without transesterification in order to determine its triglyceride composition.

Some of the studied fats were characterized by DSC. It was observed that cocoa, kpangnan, karité butter and virgin coconut oil show high fusion enthalpies, which allows their use as PCM. Some paraffinic waxes extracted from crude were also characterized by GC-MS, indicating possible usage as PCM.

Furthermore, a method for the analysis of waxes using the GC-FID was also developed.

Índice Geral

Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas.....	xiii
Capítulo I - Introdução.....	16
1.1 - Motivação.....	16
1.2 - Objectivo	17
1.3 - Apresentação do trabalho	17
Capítulo II - Óleos vegetais como fonte de energia alternativa.....	20
2.1 - Introdução	20
2.2 - Matérias-primas	22
2.3 - Composição química de gorduras e óleos vegetais.....	22
2.4 - O que é o biodiesel	24
2.5 - Processo de produção de biodiesel	25
2.5.1 - Processo clássico de produção de biodiesel	25
2.5.2 - Catalizadores utilizados na produção de biodiesel	27
2.5.2.1 - Processos homogéneos.....	27
2.5.2.2 - Processos heterogéneos.....	28
2.6 - Métodos de caracterização de biodiesel.....	29
2.7 - Parâmetros de qualidade do biodiesel	30
2.7.1 - Parâmetros específicos.....	30
2.7.2 - Parâmetros gerais	31
2.7.2.1 - Viscosidade	33
2.7.2.2 - Densidade	33
2.7.2.3 - Ponto de inflamação.....	33
2.7.2.4 - Ponto de turvação e ponto de fluxão.....	34
2.7.2.5 - Número de cetano.....	34
2.7.2.6 - Número de neutralização	35
Capítulo III - Materiais de mudança de fase.....	36
3.1 - Introdução	36
3.2 - Propriedades dos PCMs	37
3.3 - PCMs inorgânicos	39
3.4 - PCMs orgânicos.....	40
3.4.1 - Ceras parafínicas	41
3.4.2 - Ácidos gordos.....	42
3.5 - Incorporação de PCMs em materiais de construção	44

3.6 - Aplicações de PCMs	46
3.6.1 - Paredes de edifícios	46
3.6.2 - Deslocamento de picos de consumo	47
3.6.3 - Armazenamento de calor latente por contacto indirecto com energia solar	48
3.6.4 - Outras aplicações	50
Capítulo IV - Revisão das características das diversas espécies a estudar	52
4.1 - Introdução	52
4.2 - Óleo de mamona/rícino (<i>Ricinus communis</i>)	56
4.3 - Manteiga de kpangnan (<i>Pentadesma butyracea</i>)	58
4.4 - Manteiga de karité (<i>Butyrospermum parkii</i>)	59
4.5 - Manteiga de cacau (<i>Theobroma cacao</i>)	60
4.6 - Óleo de coco (<i>Cocos nucifera</i>)	60
4.7 - Óleo de palma (<i>Elaeis guineensis</i>)	61
4.8 - Óleo de soja (<i>Glycine maxima</i>)	63
4.9 - Óleo de colza (<i>Brassica napus</i>)	64
4.10 - Óleo de girassol (<i>Helianthus annus</i>)	64
Capítulo V - Materiais e métodos	66
5.1 - Materiais	66
5.2 - Métodos	68
5.2.1 - Preparação das amostras	68
5.2.1.1 - Transesterificação dos óleos vegetais	68
5.2.1.2 - Derivatização do óleo de coco	68
5.2.1.3 - Amostras de biodiesel	69
5.2.1.4 - Ceras parafínicas	69
5.2.1.5 - Padrão ASTM D5442	69
5.2.2 - Caracterização	69
5.2.2.1 - GC-MS dos óleos e gorduras transesterificadas	69
5.2.2.2 - GC-MS do óleo de coco	70
5.2.2.3 - DSC dos óleos e gorduras vegetais	70
5.2.2.4 - GC-MS das amostras de biodiesel	70
5.2.2.5 - GC-MS das ceras parafínicas	71
5.2.2.6 - GC-FID do padrão ASTM D5442	71
Capítulo VI - Resultados e discussão	72
6.1 - Análise dos óleos vegetais transesterificados	72
6.2 - Análise da composição do óleo de coco	76
6.3 - Análise calorimétrica de óleos e gorduras vegetais	82

6.4 - Identificação dos ácidos gordos nas amostras de biodiesel	83
6.5 - Identificação e quantificação de ceras parafínicas.....	85
6.6 - Análise do padrão ASTM D5442.....	88
Capítulo VII - Conclusão	90
Capítulo VIII - Bibliografia.....	91

Índice de Figuras

Figura 1. Possível cenário das fontes de energia ao longo dos próximos anos [2].	20
Figura 2. Reservas de petróleo em bilhões de barris em 2003.	21
Figura 3. Estruturas químicas dos ácidos gordos predominantes nos óleos e gorduras vegetais. (I) - Ácido láurico; (II) - Ácido oleico; (III) - Ácido linoleico; (IV) - Ácido linolénico.	23
Figura 4. Processo de produção de biodiesel.	25
Figura 5. Equação geral de transesterificação de triglicerídeos, utilizando como álcool o metanol [39].	26
Figura 6. Curva de temperatura durante o processo de mudança de fase [77].	37
Figura 7. Curva de temperatura registada numa casa solar passiva com e sem PCM incorporados nas paredes de edifícios [100].	46
Figura 8. Esquema de uma unidade de armazenamento de calor latente em contentores ou tubos planos que contêm PCMs encapsulados [102].	48
Figura 9. Esquema simples de uma unidade de armazenamento térmico com dois tipos de PCMs [111].	49
Figura 10. Estrutura química do ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxi-9-octadecenoico).	57
Figura 11. Estrutura química do estigmasterol.	58
Figura 12. Estruturas químicas de dois dos álcoois triterpénicos presentes na manteiga de karité. (I) - β -Amirina; (II) - α -amirina.	59
Figura 13. Fruto da <i>Elaeis guineensis</i> .	61
Figura 14. Estrutura molecular dos tocoferóis (vitamina E).	63
Figura 15. Espectro de massa do hexadecanoato de metilo, $M_w = 270$.	73
Figura 16. (I) formação do ião acilo e (II) formação do pico base $m/z = 74$ pelo rearranjo de McLafferty.	73
Figura 17. Formação do fragmento $m/z = 87$.	74
Figura 18. Cromatograma do óleo de coco analisado por GC-MS.	76
Figura 19. Formação do ião $[R_2CO + 74]^+$ num diglicerídeo.	77

Figura 20. Espectro de massa do derivado TMS da 1,3-dilauritina, com Tr = 21.30 min, para $R_1 = R_3 = C_{11}H_{23}$ e Mw = 528.	78
Figura 21. Formação do fragmento $[R_nCO + 74]^+$ num triglicerídeo.	79
Figura 22. Espectro de massa do triglicerídeo $C_{35}H_{66}O_6$ com Mw = 582 presente na amostra de óleo de coco.	79
Figura 23. Espectro de massa de dois triglicerídeos com Mw = 694.	80
Figura 24. Curvas de DSC das amostras de óleos e gorduras.	82
Figura 25. Cromatograma da amostra escravos_v e ampliação do pico com Tr = 17.51 min pristano ($C_{19}H_{36}$) e do pico com Tr = 18.61 min fitano ($C_{17}H_{34}$).	87
Figura 26. Espectro de massa do biomarcador da “família” dos norhopanos com m/z = 191.	87
Figura 27. Cromatograma do padrão ASTM D5442.	88

Índice de Tabelas

Tabela 1. Parâmetros específicos dos óleos vegetais para a qualidade do biodiesel [11].	31
Tabela 2. Parâmetros gerais para a qualidade do biodiesel [11].	32
Tabela 3. Características importantes dos materiais que armazenam energia [78].	38
Tabela 4. Vantagens e desvantagens de materiais orgânicos e inorgânicos para armazenamento de calor [78].	39
Tabela 5. Dados termofísicos de alguns PCM inorgânicos [80, 81].	40
Tabela 6. Dados termofísicos de alguns PCM orgânicos [80, 81].	41
Tabela 7. Dados termofísicos de alguns ácidos gordos usados como PCMs [80, 81].	43
Tabela 8. Valores de temperaturas de fusão teóricas (T_i) e experimentais (T_m) e calor de fusão (ΔH_m) para alguns ácidos gordos e misturas [94].	44
Tabela 9. Métodos de incorporação dos PCMs.	45
Tabela 10. Nome científico das plantas das quais se extraem as gorduras/óleos a estudar.	52
Tabela 11. Propriedades químicas e físicas dos óleos e gorduras vegetais a analisar.	54
Tabela 12. Percentagens de ácidos gordos presentes nos óleos/gorduras vegetais a analisar.	55
Tabela 13. Propriedades físico-químicas do biodiesel (ésteres metílicos) dos óleos e gorduras vegetais a estudar.	56
Tabela 14. Características das fracções do óleo de palma [111, 120, 137-139].	62
Tabela 15. Óleos e gorduras vegetais estudadas e sua origem.	66
Tabela 16. Composição e origem das amostras de biodiesel estudadas.	67
Tabela 17. Ceras parafínicas estudadas.	67
Tabela 18. Percentagens de ácidos gordos, identificados como ésteres metílicos dos triglicerídeos dos óleos vegetais obtidos por transesterificação.	75
Tabela 19. Glicerídeos presentes na amostra de óleo de coco e a sua percentagem para os respectivos tempos de retenção (T_r) e massa molecular (M_w).	81

Tabela 20. Temperatura e entalpia de fusão dos óleos e gorduras vegetais.	83
Tabela 21. Percentagem em área de cada um dos ésteres metílicos dos ácidos gordos nas amostras de biodiesel.....	84
Tabela 22. Percentagens em área dos n-alcenos presentes em amostras de ceras parafínicas.....	86
Tabela 23. Factores de resposta mássica médios relativos ao eicosano (C20) dos n-alcenos presentes no padrão ASTM D5442.	89

Capítulo I - Introdução

1.1 - Motivação

Actualmente, a comunidade mundial empenha-se na utilização de recursos renováveis como fonte de energia e de novos materiais em substituição dos recursos fósseis, de modo a diminuir a dependência destes bem como a poluição e degradação do meio ambiente resultantes da sua utilização.

Assim, a procura de fontes alternativas de energia é de suma importância, sendo muito vasto o leque de recursos cuja utilização vem sendo estudada. Os óleos e gorduras vegetais são um desses recursos, e sobre os quais incidirá esta dissertação, e em particular em duas vertentes: como fonte de energia e como material para acumulação de energia térmica.

A utilização directa de óleos e gorduras vegetais são uma alternativa para substituir o diesel convencional. Mas o *biodiesel*, obtido por transesterificação de óleos e gorduras vegetais apresenta-se como a melhor opção, visto que o processo de produção é relativamente simples e as propriedades deste são semelhantes às do diesel convencional.

Por outro lado, as gorduras vegetais são atractivas como material de mudança de fase uma vez que fundem e solidificam numa larga gama de temperaturas. O armazenamento de calor latente é a forma mais eficiente de armazenar energia térmica e esta nova tecnologia ainda em crescimento pode também ajudar a minimizar o problema das emissões de gases de efeito de estufa.

1.2 - Objectivo

Este trabalho tem como principal objectivo analisar detalhadamente a composição química de alguns óleos e gorduras vegetais, como potenciais candidatos à produção de biodiesel e como possíveis materiais de mudança de fase.

Atendendo às considerações referidas atrás, os dois principais objectivos deste trabalho são:

- Caracterizar por GC-MS os óleos e gorduras vegetais transesterificadas, de modo a identificar e quantificar os ésteres metílicos dos ácidos gordos que constituem as diferentes amostras;
- Analisar por DSC os óleos e gorduras vegetais que fundem acima da temperatura ambiente para se determinar a temperatura e entalpia de fusão.

No entanto, este trabalho tem os seguintes sub-objectivos:

- Caracterizar por GC-MS a amostra de óleo de coco de modo a determinar-se a sua composição;
- Caracterizar por GC-MS algumas amostras de biodiesel para se identificar e quantificar os ésteres metílicos dos ácidos gordos presentes em cada uma das amostras;
- Caracterizar por GC-MS algumas amostras de ceras parafínicas extraídas de crudes, de modo a se identificar e quantificar os hidrocarbonetos presentes em cada amostra;
- Desenvolver um método por GC-FID para quantificar misturas n-alcanos.

1.3 - Apresentação do trabalho

A dissertação será apresentada em oito capítulos, onde o primeiro capítulo introduz o trabalho, apresenta-se a motivação e o objectivo do trabalho realizado. No segundo capítulo mostra-se a importância de óleos e gorduras vegetais como fonte alternativa de combustível, define-se biodiesel e descrevem-se os processos de produção e caracterização e ainda alguns parâmetros de qualidade. No terceiro capítulo mostra-se a importância dos materiais de mudança de fase como armazenadores de calor latente, propriedades, exemplos de várias aplicações. No quarto capítulo faz-se ainda uma

revisão das características das diversas espécies de óleos e gorduras estudadas. Os materiais e métodos são apresentados no capítulo cinco, descrevendo as técnicas analíticas utilizadas e explicando a metodologia de trabalho aplicada. A análise dos óleos e gorduras vegetais transesterificadas e do óleo de coco, assim como, a identificação de ácidos gordos nas amostras de biodiesel e de n-alcanos nas amostras de ceras e ainda o método desenvolvido para quantificar misturas de n-alcanos são discutidos no capítulo seis. As conclusões e a bibliografia utilizada são apresentadas no capítulo sete e oito, respectivamente.

Capítulo II - Óleos vegetais como fonte de energia alternativa

2.1 - Introdução

Actualmente, a maior parte da energia necessária no Mundo é fornecida por fontes petroquímicas, carvão e gases naturais. Todas estas fontes são finitas e ao actual ritmo de consumo serão rapidamente esgotadas como se mostra na Figura 1 [1].

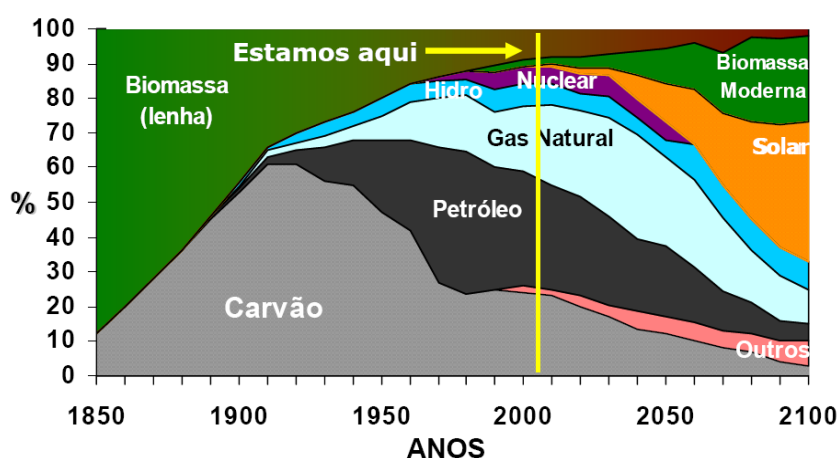


Figura 1. Possível cenário das fontes de energia ao longo dos próximos anos [2].

As reservas mundiais de petróleo convencional totalizam 1147.80 bilhões de barris (Figura 2) e o consumo deste combustível fóssil é estimado em 80 milhões de barris por dia, conclui-se daqui que as reservas mundiais de petróleo convencional irão esgotar-se por volta do ano 2046. Todavia, este cálculo não tem em conta a tendência do crescimento do consumo pelo que, se não existirem novas reservas de petróleo convencional, esse limite temporal é encurtado [3]. Por outro lado, é de prever que, antes das reservas se esgotarem, o preço do petróleo será tão elevado que a sua utilização

como combustível deixará de ter interesse, o que leva à necessidade de obtenção de novas alternativas de fornecimento energéticos que permitam a sua substituição [4].

O consumo de combustíveis fósseis representa actualmente, uma ameaça séria para o equilíbrio ambiental, dada a forte contribuição das emissões de dióxido de carbono (CO_2) para o aquecimento global, (a cada 3.8 litros de gasolina que um automóvel queima, são libertados 10 kg de CO_2 na atmosfera).

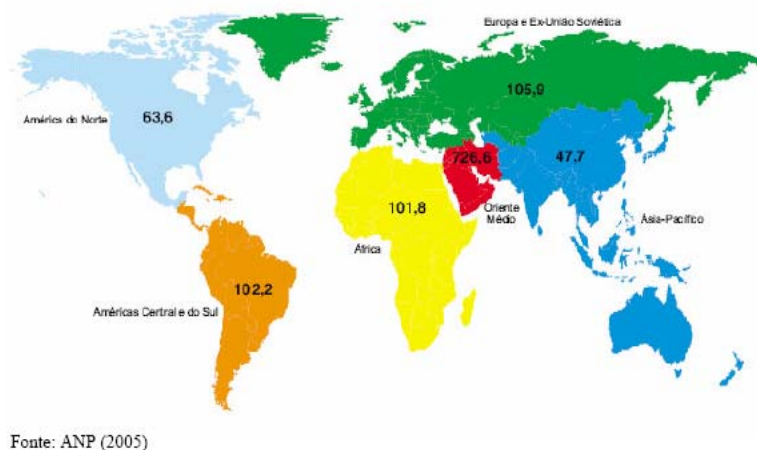


Figura 2. Reservas de petróleo em bilhões de barris em 2003.

Assim, a procura de novas fontes de energia alternativa é de vital importância. Novos combustíveis alternativos e renováveis têm potencial para resolver muitos dos problemas sociais correntes, desde a minimização da poluição do ar e a redução do aquecimento global, a outros problemas ambientais e de sustentabilidade [5].

As gorduras animais e vegetais têm vindo a ser estudadas como substituintes para combustíveis fósseis líquidos. Em particular, os ésteres etílicos e metílicos de ácidos gordos, conhecidos genericamente por *biodiesel*, são excelentes combustíveis para motores a diesel [6].

A directiva da União Europeia 2003/30/EC define o biodiesel como um éster metílico produzido a partir de óleo vegetal ou animal, e que tenha qualidade para ser usado como *biofuel*. Nestes termos, a directiva estabelece um mínimo de 2 a 5.75% de *biofuel* para todos os transportes a gasolina e a diesel, de 31 de Dezembro de 2005 a 31 de Dezembro de 2010 [7].

Os combustíveis derivados de óleos vegetais são ainda cerca de duas vezes mais caros que os derivados do petróleo. Contudo, o recente aumento dos preços do petróleo

e os incentivos fiscais têm aumentado o interesse em combustíveis preparados a partir de óleos vegetais (principalmente para motores a diesel) [8-11].

2.2 - Matérias-primas

As gorduras e os óleos são constituintes de todas as formas de vida animal e vegetal. Contudo, as plantas e os animais que produzem óleo em quantidade suficiente para serem comercializadas são muito poucas [12].

A utilização dos óleos provenientes de frutos, nozes e sementes de oleaginosas tem crescido, nomeadamente para usos culinários. Hoje são conhecidas mais de 100 variedades de plantas produtoras de óleos a partir de sementes. Uma segunda fonte de óleo vegetal é o óleo de frutos e nozes de árvores oleaginosas tais como o coco e a palma [12]. O teor de óleo vegetal pode variar entre 3 a 70% do peso total da semente ou do miolo [13]. Para uma combinação satisfatória de uma ou mais fontes de óleo torna-se essencial conhecer as propriedades químicas e físicas de cada uma das matérias-primas. Assim, nos próximos parágrafos é dada uma perspectiva geral da composição dos óleos vegetais bem como dos processos de obtenção de biodiesel.

2.3 - Composição química de gorduras e óleos vegetais

Quimicamente, as gorduras e os óleos são ésteres de glicerol com ácidos gordos. O comprimento das cadeias de carbono nas gorduras e óleos alimentares variam entre 4 e 24 átomos de carbonos podem conter até três ligações duplas, representadas genericamente por C-n:p, sendo n o número de átomos de carbono da cadeia e p o número de ligações duplas. Os ácidos gordos saturados predominantes são os ácidos láurico (C-12:0), mirístico (C-14:0), o palmítico (C-16:0), o esteárico (C-18:0), araquídico (C-20:0), o behénico (C-22:0) e o linhocérico (C-24:0). Os ácidos gordos mono-insaturados mais importantes são o ácido oleico (C-18:1) e o erúcico (C-22:1). Os ácidos gordos poli-insaturados mais importantes são o ácido linoleico (C-18:2) e o linolénico (C-18:3) (Figura 3). Fisicamente, as gorduras e os óleos são diferentes na medida em que as primeiras são sólidas à temperatura ambiente e os óleos são líquidos. A diferença de

propriedades é, geralmente, determinada pela composição em ácidos gordos e pelo grau de insaturação destes. Estes aspectos são relacionados pelo comprimento da cadeia carbonada e pelo número, posição e configuração das duplas ligações nas referidas cadeias. Geralmente, as gorduras sólidas caracterizam-se por uma predominância de ácidos gordos saturados, enquanto que nos óleos líquidos é comum um teor elevado de ácidos gordos insaturados.

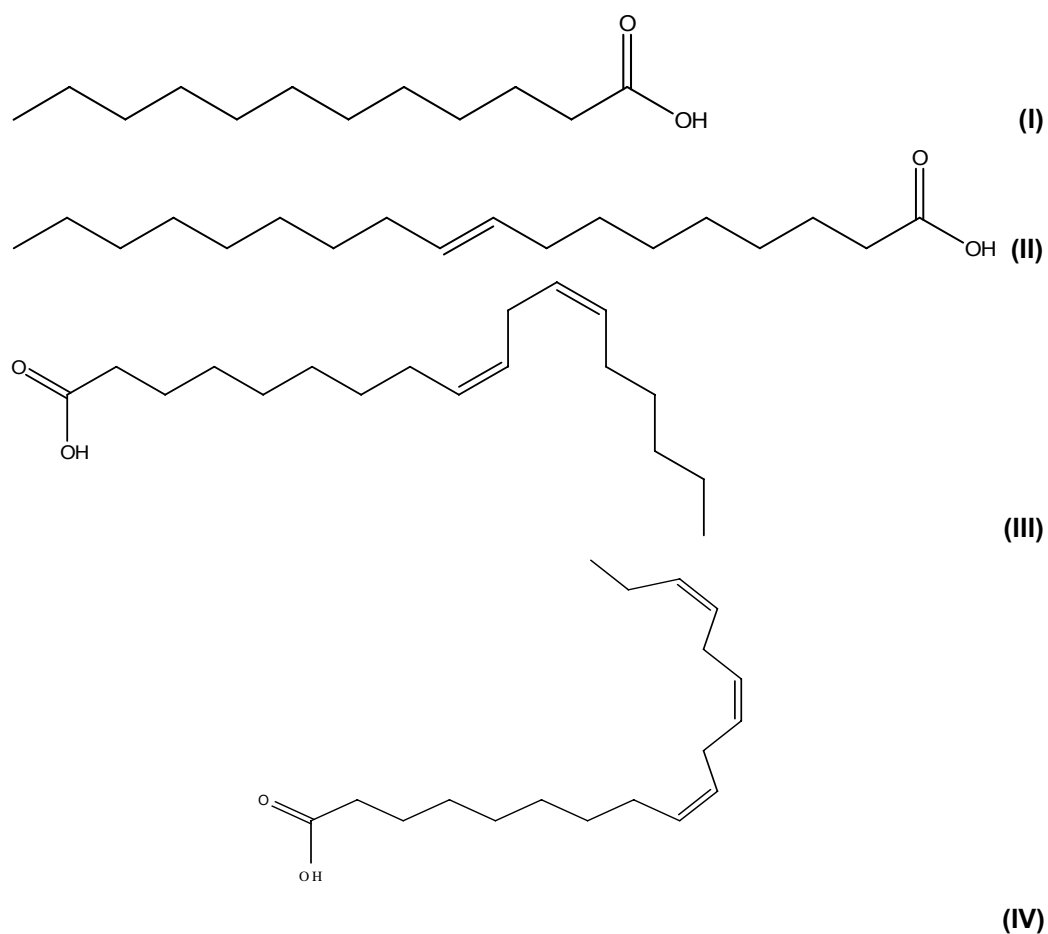


Figura 3. Estruturas químicas dos ácidos gordos predominantes nos óleos e gorduras vegetais. (I) - Ácido láurico; (II) - Ácido oleico; (III) - Ácido linoleico; (IV) - Ácido linolénico.

As propriedades físicas das gorduras e dos óleos naturais variam muito, como resultado da sua composição química. Entre os factores que afectam a composição química destacam-se a origem vegetal, mas também as condições climáticas, o tipo de solo, estação de crescimento, a maturidade e a saúde da planta, e ainda a variação genética da planta.

2.4 - O que é o biodiesel

Há cerca de 100 anos, Rudolph Diesel inventou o motor a diesel e testou pela primeira vez o óleo de amendoim em motores de ignição por compressão [14], tendo afirmado que: “Actualmente, a utilização de óleos vegetais para motores a diesel pode parecer insignificante, mas com o decorrer do tempo estes óleos poderão vir a ser tão importantes como o petróleo, o carvão e os produtos de alcatrão, o são hoje.” Contudo, com o baixo preço dos produtos petrolíferos ao longo do século XX, os combustíveis de origem vegetal nunca se implantaram. De um modo geral, o óleo vegetal pode ser utilizado adaptando o motor ou adaptando o combustível (por exemplo por transesterificação) [15]. O biodiesel é o nome dado a estes compostos, quando utilizados como combustível [16].

O biodiesel é então produzido a partir de óleos vegetais puros e de gorduras animais através de transesterificação de triglicerídeos com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol), obtendo-se o glicerol como subproduto [17, 18]. A reacção de transesterificação é catalisada por um ácido ou uma base, dependendo das características do óleo e/ou gordura utilizados [16].

Existem muitos tipos de óleos vegetais, com diferentes composições químicas, que podem ser utilizados para a preparação de biodiesel. Contudo, os mais estudados são os óleos de soja [19-22], colza [23-25], girassol [26] e palma [27, 28].

O biodiesel é um combustível biodegradável, não tóxico, com um elevado ponto de inflamação, o que o torna seguro, e além disso tem boas propriedades lubrificantes, o que reduz o desgaste dos motores. O biodiesel puro ou misturado com diesel convencional em certas proporções pode ser usado em motores a diesel sem qualquer modificação [29, 30].

O biodiesel apresenta algumas vantagens ambientais quando comparado com o diesel convencional, principalmente no que respeita a emissões de gases dos motores [31-33]. Nabi *et al.* [34] constataram que nas misturas de diesel e biodiesel existe uma redução na emissão de monóxido de carbono, CO₂ e enxofre, no entanto, há um ligeiro aumento de óxidos de azoto [31]. A emissão dos gases resultantes da combustão dos motores, que utilizam biodiesel, não contém óxidos de enxofre, que são os principais causadores da chuva ácida. As matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel captam o CO₂ da atmosfera durante o período de crescimento e só parte deste é

libertado durante a combustão no motor, o que pode ajudar a controlar o efeito de estufa (causador do aquecimento global do planeta). Assim, o uso de biodiesel como combustível proporciona um ganho ambiental, pois contribui para a fixação do CO₂, diminuição da poluição e do efeito estufa [35].

2.5 - Processo de produção de biodiesel

Comercialmente, os ésteres metílicos de ácidos gordos podem ser produzidos quer por esterificação de ácidos gordos, quer por transesterificação de triglicerídeos. Actualmente, a transesterificação é o processo mais utilizado para a produção de biodiesel. O processo de transesterificação consiste na transformação do óleo vegetal em biodiesel com remoção do glicerol como esquematizado na Figura 4 [36].

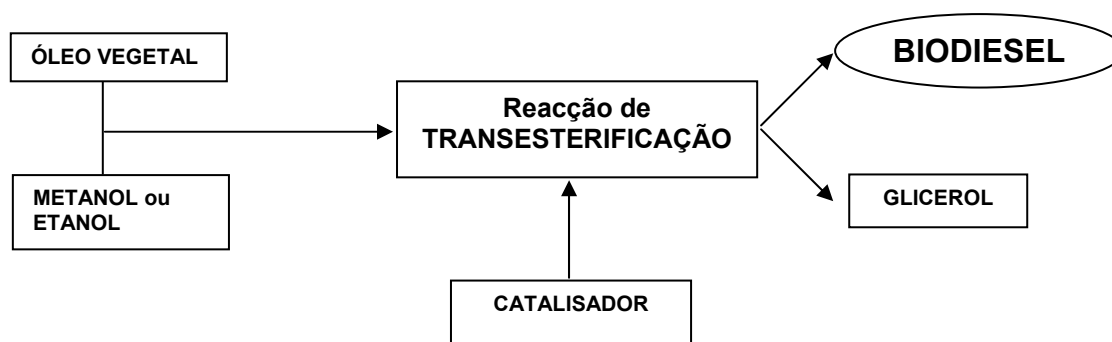


Figura 4. Processo de produção de biodiesel.

2.5.1 - Processo clássico de produção de biodiesel

A transesterificação dos triglicerídeos constituintes dos óleos utilizados como matéria-prima é a reacção principal envolvida na produção do biodiesel [1, 37, 38]. Este procedimento é importante na medida em que reduz a elevada viscosidade e o ponto de ebulição dos triglicerídeos, permitindo a sua utilização como combustíveis sem adaptações dos motores.

A transesterificação de triglicerídeos é representada pela equação geral descrita na Figura 5.

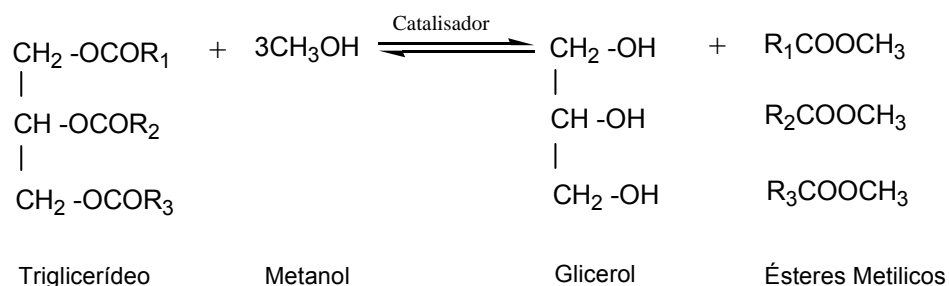


Figura 5. Equação geral de transesterificação de triglicerídeos, utilizando como álcool o metanol [39].

Se o metanol for usado neste processo designa-se por metanólise; o triglicerídeo reage com o metanol, na presença de um ácido ou de uma base forte, produzindo uma mistura de ésteres dos ácidos gordos e glicerol [19, 40].

Na prática, usa-se um excesso de metanol para garantir o máximo deslocamento do equilíbrio no sentido da formação dos ésteres metílicos [41-43].

O rendimento da reacção de transesterificação é afectado pelo tipo e proporção do álcool, a natureza e quantidade do catalisador, pela agitação da mistura e pelo tempo de reacção [38, 44].

É importante referir que, na transesterificação de óleos e gorduras vegetais com o objectivo de produzir biodiesel apenas podem ser usados álcoois primários, como o metanol, o etanol, o propanol, o butanol e o álcool amílico, por razões físicas e químicas (comprimento da cadeia e polaridade) [20, 45]. O metanol e o etanol são os mais usados, sendo o primeiro preferível porque é mais barato e tem menor percentagem de água (uma vez que esta leva à formação de ácidos gordos, através da hidrólise dos ésteres presentes, dificultando a separação do glicerol dos ésteres metílicos) [46].

O uso de etanol pode ser atractivo do ponto de vista ambiental, uma vez que este pode ser produzido a partir de fontes renováveis e não levanta tantas preocupações de toxicidade como o metanol. Contudo, a utilização de etanol implica que este seja isento de água [20, 35, 47].

A reacção de transesterificação dos triglicerídeos pode ser catalisada por ácidos ou bases (que aceleram a conversão) [41], em processos homogéneos ou heterogéneos [19]. No entanto, a transesterificação catalisada por um ácido (e.g. ácido clorídrico, ácido sulfúrico) [46] é muito mais lenta do que a catalisada por uma base, além de requerer temperatura e pressão mais elevadas. Os catalisadores mais usados são os básicos nomeadamente, os hidróxidos de sódio ou de potássio, uma vez que são relativamente

baratos e muito activos [41]. Além disso, permitem obter um maior rendimento, uma maior selectividade, e surgem menos problemas relacionados com a corrosão dos equipamentos [35, 48].

2.5.2 - Catalizadores utilizados na produção de biodiesel

2.5.2.1 - Processos homogéneos

A transesterificação de triglicerídeos catalisada por uma base é rápida, de elevada conversão e facilmente executada a temperaturas entre os 40 e 65°C. No entanto, esta reacção tem algumas desvantagens, tais como, a dificuldade de recuperação do glicerol, a necessidade de remover o catalisador dos produtos de reacção, e o facto dos ácidos gordos livres e da água interferirem com a reacção [49]. Nos processos homogéneos, os catalisadores básicos são, geralmente, alcóxidos, hidróxidos ou carbonatos de sódio ou potássio. Os alcóxidos são catalisadores mais caros que os hidróxidos de metais alcalinos e mais difíceis de manipular porque são muito higroscópicos.

Em 1995, um estudo demonstrou a actividade e a eficácia de guanidinas como catalisadores na transesterificação do óleo de colza [50]. O melhor resultado mostrou que a guanidina 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]deca-5-eno (TBD) é a mais activa uma vez que, se obtém uma conversão acima de 90% de ésteres metílicos após 1 hora de reacção usando apenas 1% em mol de catalisador [43, 50].

Em 2003, complexos metálicos do tipo $M(\text{metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, onde $M = \text{Sn, Zn, Pb e Hg}$ foram utilizados na metanólise do óleo de soja [51]. Os complexos de Sn e Zn mostraram grande actividade neste tipo de reacção, obtendo em 3 horas rendimentos até 90 e 40% respectivamente numa proporção molar de 400:100:1 (metanol:óleo:catalisador). Estes catalisadores também foram testados noutras fontes de triglicerídeos, como por exemplo, nos óleos de coco e de palma, sendo que, com o complexo de Sn obteve-se uma maior conversão comparativamente aos outros complexos [52].

2.5.2.2 - Processos heterogéneos

Na catálise heterogénea o catalisador e o substrato não estão na mesma fase, o que facilita a remoção do catalisador. Para minimizar os problemas que se verificam com o processo homogéneo, utilizaram-se catalisadores em sistemas heterogéneos na transesterificação de triglicerídeos, o que simplifica muito o processo de separação e purificação dos produtos da reacção, pois podem ser recuperados e reutilizados no fim da reacção.

A reacção de transesterificação de óleos vegetais por catálise heterogénea constitui um método eficiente para a produção do biodiesel, uma vez que este apresenta um elevado rendimento e pureza. Além disso, elimina as etapas de neutralização e purificação, e o glicerol é extraído puro [43].

Existe um grande número de catalisadores heterogéneos referidos na literatura, como as guanidinas suportadas em polímeros orgânicos, enzimas, óxidos, zeólitos, resinas de troca iónica, e alguns dos resultados obtidos na transesterificação de óleos são sumariados seguidamente.

A actividade da guanidina suportada em polímeros foi comparada à actividade dos seus análogos homogéneos na transesterificação do óleo de soja com metanol [53] tendo-se concluído que para garantir a baixa viscosidade da reacção, a proporção metanol:óleo é três vezes maior nas reacções com guanidina contida em polímeros.

A utilização de biguanidinas ligadas ao poliestireno como catalisador reciclável foi testada na transesterificação de alguns óleos vegetais [54], obtendo-se rendimentos superiores a 90% em menos de 15 minutos. Estes catalisadores foram muito mais reactivos e estáveis do que a guanidina contida em poliestireno.

Foram também utilizados sais de aminoácidos como catalisadores na metanólise de triglicerídeos [55]. O arginato de zinco foi utilizado como catalisador da metanólise do óleo de palma, obtendo-se um elevado rendimento com uma proporção molar metanol e óleo de 6:1, e a 130°C atingem-se razoáveis velocidades de reacção. O carbonato de cálcio foi utilizado como catalisador na transesterificação do óleo de soja obtendo-se uma conversão acima de 95%, de ésteres etílicos a 260°C.

De acordo com Monteiro e Cruz [6] que estudaram a utilização de misturas de óxidos (ZrO_2-SiO_2 , KOH/ZrO_2-SiO_2 , CoO_3-SiO_2 , $La_2 O_3$ (10%)-MCM-41, Na_2O-SiO_2 , CaO , entre outros) como catalisadores na transesterificação do óleo de soja, na proporção mássica de 4.5:6.0:0.3 (metanol:óleo de soja:catalisador), a 70°C, durante 8 horas. Os

melhores resultados foram obtidos com o La_2O_3 (10%)-MCM-41, o $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ e o CaO , com conversões de 81, 76 e 67%, respectivamente.

A utilização de resinas de troca iónica comerciais de natureza sulfónica também foi estudada na produção de biodiesel. Comparou-se a metanólise do óleo de soja utilizando como catalisador a resina Amberlyst-15 e o ácido sulfúrico e verificou-se que a resina de troca catiónica mostrou maior actividade que o catalisador homogéneo.

A metanólise do óleo de soja foi testada usando como catalisadores os zeólitos, zircónio-alumina dopado com tungsténio (WZA), o óxido de estanho sulfatado (STO) e o zircónio sulfatado sobre alumina (SZA) [56], sendo o primeiro o mais eficiente, após 20 horas e uma temperatura acima dos 250°C , foi conseguida uma conversão superior a 90%.

Os processos biológicos e/ou enzimáticos de produção de biodiesel ainda não se encontram comercializados, mas existem estudos que incidem, principalmente, na optimização das condições de reacção (temperatura, proporção molar álcool:óleo, tipo de microrganismo e/ou enzima, etc.) de modo a estabelecer características de aplicação industrial [57, 58].

2.6 - Métodos de caracterização de biodiesel

Como já foi referido, o biodiesel é constituído por ésteres alquílicos de ácidos gordos e pode ser sintetizado por transesterificação com álcoois de cadeia curta ou por esterificação dos ácidos gordos.

A análise da composição de ácidos gordos é o primeiro procedimento para uma avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e/ou ou dos seus produtos transformados. Existe uma grande variedade de técnicas analíticas para a detecção, caracterização e quantificação dos ácidos gordos no biodiesel. As técnicas cromatográficas hifenadas mais utilizadas são a cromatografia gasosa (GC) [59] e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) [60] associadas a sistemas de detecção.

A GC é uma técnica de separação, de elevada fiabilidade, muito utilizado na separação de ácidos gordos em óleos e gorduras e ésteres [61-64]. Geralmente, o procedimento experimental de análise de óleos ou gorduras inclui uma etapa de preparação da amostra, em que os ácidos gordos são isolados. A GC permite separar directamente os ácidos gordos de cadeia curta. No caso dos ácidos gordos de cadeia

longa, dado que apresentam baixas volatilidade e estabilidade térmica, é necessária uma etapa adicional de derivatização, para converter os grupos carboxílicos em grupos mais voláteis, como ésteres trimetilsilílicos (sililação) ou ésteres metílicos (transesterificação) [63, 65]. A utilização de ésteres trimetilsilílicos permite a análise de diferentes compostos lipídicos, tais como os esteróis, ácidos gordos e glicerídeos [66].

As maiores vantagens da HPLC em relação à GC são a utilização de baixas temperaturas durante a análise, o que reduz o risco de isomerização das duplas ligações dos ésteres metílicos [67, 68], e o facto de não ser necessário derivatizar a amostra diminuindo assim o tempo de análise [69].

2.7 - Parâmetros de qualidade do biodiesel

A Áustria foi o primeiro país no mundo a definir e a aprovar padrões para a utilização de combustível de ésteres metílicos derivados do óleo de colza. Para a introdução do biodiesel no mercado é necessário que existam padrões ou linhas directivas para a qualidade do biodiesel.

Os parâmetros que definem o biodiesel podem ser divididos em dois grupos: os parâmetros gerais, que são também usados para os óleos fósseis baseados no fuel, e outros que descrevem particularmente a composição química e a pureza dos ésteres alquílicos dos ácidos gordos [70]. Em função da importância do biodiesel e da futura regulamentação da sua utilização, é importante estabelecer padrões de qualidade para o biodiesel.

2.7.1 - Parâmetros específicos

As especificações do biodiesel destinam-se a garantir a sua qualidade, os direitos dos consumidores e a preservação do meio ambiente [15, 71]. Na Tabela 1 são apresentados alguns parâmetros específicos dos óleos vegetais, de acordo com as normas (que especificam valores para as propriedades e características do biodiesel e os respectivos métodos para a sua determinação) de cada um destes países.

Tabela 1. Parâmetros específicos dos óleos vegetais para a qualidade do biodiesel [11].

Parâmetros	Áustria (ON)	Republica Checa (CSN)	França (Jornal Oficial)	Alemanha (DIN)	Itália (UNI)	Estados Unidos da América (ASTM)
Metanol/etanol (%massa)	≤0.2	-	≤0.1	≤0.3	≤0.2	-
Teor de ésteres (%massa)	-	-	≥96.5	-	≥98	-
Monoglicerídeos (%massa)	-	-	≤0.8	≤0.8	≤0.8	-
Diglicerídeos (%massa)	-	-	≤0.2	≤0.4	≤0.2	-
Triglicerídeos (%massa)	-	-	≤0.2	≤0.4	≤0.1	-
Glicerol livre (%massa)	≤0.02	≤0.02	≤0.02	≤0.02	≤0.05	≤0.02
Total de glicerol (%massa)	≤0.24	≤0.24	≤0.25	≤0.25	-	≤0.24
Número de iodo	≤120	-	≤115	≤115	-	-

A concentração de glicerol livre é um parâmetro de qualidade importante, uma vez que as elevadas concentrações de glicerol no biodiesel podem trazer problemas de armazenamento, como também provocar o entupimento do bico do injector do motor [70].

Após a reacção completa de transesterificação, o biocombustível não deverá conter ácidos gordos livres e, para que tenha uma elevada pureza, a presença de glicerol, de catalisador e de álcool deve ser apenas vestigial, de modo a cumprir as normas de qualidade.

2.7.2 - Parâmetros gerais

Sabe-se que, quanto maior for a cadeia alquílica, maior é o número de cetano e a lubricidade do combustível, tal como os pontos de turvação e de fluxão. Assim, moléculas grandes (por exemplo ésteres alquílicos saturados maiores que o palmitato) tornam o

combustível de difícil utilização em regiões com baixas temperaturas. Por outro lado, um elevado número de insaturações torna as moléculas quimicamente menos estáveis, o que pode ser um inconveniente devido à oxidação, degradação e polimerização do combustível, se for inadequadamente armazenado ou transportado.

Significa que, tanto os ésteres alquílicos de ácidos gordos saturados (palmítico, esteárico...), como os poli-insaturados (linoléico, linolênico) possuem alguns inconvenientes. Assim, o biodiesel que apresenta melhores resultados é aquele que resulta da combinação de ácidos gordos saturados com mono-insaturados.

Na Tabela 2 são apresentados valores de alguns dos principais parâmetros gerais, para a qualidade do biodiesel impostos por alguns países.

Tabela 2. Parâmetros gerais para a qualidade do biodiesel [11].

Parâmetros	Áustria (ON)	República Checa (CSN)	França (Jornal Oficial)	Alemanha (DIN)	Itália (UNI)	Estados Unidos da América (ASTM)
Densidade (15°C g/cm ³)	0.85-0.89	0.87-0.89	0.87-0.89	0.875-0.89	0.86-0.90	-
Viscosidade (40 mm ² /s)	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	1.9-6.0
Ponto de inflamação (°C)	100	110	100	110	100	130
Ponto de turvação (°C)	0/-5	-5	-	0-10/-20	-	-
Ponto de fluxão (°C)	-	-	-10	-	0/-5	-
Número de cetano	≥49	≥48	≥49	≥49	-	≥47
Número de neutralização (mgKOH/g)	≤0.8	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.8
Resíduos de carbono (%)	0.05	0.05	-	0.05	-	0.05

A seguir são descritos mais em pormenor alguns destes parâmetros:

2.7.2.1 - Viscosidade

Entre os parâmetros gerais para o biodiesel, a viscosidade controla as características de injeção, para o injector a diesel. A viscosidade dos ésteres metílicos dos ácidos gordos pode atingir níveis muito altos (em relação ao diesel convencional, os óleos vegetais apresentam teores de viscosidade elevados, podendo excedê-lo em até 100 vezes) [72], sendo por isso importante o seu controlo dentro de níveis aceitáveis de modo a evitar impactos negativos no desempenho do sistema de injector a diesel. Contudo, as especificações propostas são quase as mesmas que as do diesel convencional [11]. Esta propriedade também se reflecte no processo de combustão, cuja eficiência depende da potência máxima desenvolvida pelo motor.

2.7.2.2 - Densidade

A densidade, definida como a massa por unidade de volume, é outra propriedade importante do biodiesel, ou seja razão entre a densidade deste e a densidade da água varia entre 0.87 e 0.89 kg/m³ [73].

2.7.2.3 - Ponto de inflamação

O ponto de inflamação é a temperatura mínima à qual o biodiesel, ao ser aquecido pela aplicação de uma chama sob condições controladas, gera uma quantidade de vapores que se inflamam. Este parâmetro é indicativo no estabelecimento dos procedimentos de segurança a serem tomados durante o uso, transporte, armazenamento e manuseamento do biodiesel [11]. O ponto de inflamação do biodiesel, se for completamente isento de metanol ou de etanol, é superior à temperatura ambiente, o que significa que o combustível não é inflamável nas condições normais.

2.7.2.4 - Ponto de turvação e ponto de fluxo

O ponto de turvação e fluxo são parâmetros importantes quando o combustível é utilizado a temperaturas baixas, uma vez que, o fuel pode espessar e não fluir, afectando o desempenho das linhas de fuel, bombas e injectores. O ponto de turvação é a temperatura à qual começam a ser visíveis os primeiros cristais de ceras quando o combustível é arrefecido. O ponto de fluxo é a temperatura à qual uma quantidade de cera fora da solução é suficiente para gelificar o combustível, ou seja, a temperatura mínima a que o combustível pode fluir. O biodiesel tem elevados pontos de turvação e fluxo quando comparados com o diesel convencional [72]. Para diminuir o ponto de turvação do biocombustível podem ser utilizados aditivos (aminas e amidas terciárias de ácidos gordos) apropriados ao óleo vegetal de modo a conferir-lhe maior fluidez [74].

2.7.2.5 - Número de cetano

A facilidade de um combustível entrar em ignição por compressão é expressa pelo número de cetano (CN). Número de cetano elevado facilita a inflamação do combustível quando injectado no motor, e quanto mais elevado for maior é a eficiência do combustível. O biodiesel tem um CN superior ao diesel convencional devido ao elevado teor de oxigénio, o que faz com que os motores sejam mais silenciosos. O número de cetano é baseado em dois compostos: o hexadecano, com CN de 100, e o heptametilnonano, com CN igual a 15. A escala de CN mostra que uma cadeia longa de hidrocarbonetos saturada tem maior CN quando comparada com uma cadeia ramificada, ou aromática, de compostos de peso molecular e número de átomos de carbono semelhantes. O CN do biodiesel de gordura animal é maior que o de origem vegetal [75].

O índice de cetano médio do biodiesel é 60, enquanto que para o diesel convencional a cetanagem situa-se entre 48 a 52, bastante menor, sendo esta a razão pelo qual o biodiesel queima muito melhor num motor diesel que o próprio diesel convencional [76].

2.7.2.6 - Número de neutralização

O número de neutralização é especificado para assegurar propriedades de envelhecimento adequadas do biodiesel e/ou um bom processo de produção. Este número reflecte a presença de ácidos gordos livres, ou ácidos usados na produção de biodiesel, e também a degradação do biodiesel devido a efeitos térmicos.

Capítulo III - Materiais de mudança de fase

3.1 - Introdução

Um sistema de aquecimento com baixo consumo de energia e/ou utilizando um sistema energético regenerativo seria ideal, mas para que isto resultasse seria necessário uma enorme capacidade de armazenamento de energia. Com a incorporação de um adequado material armazenador de calor latente, também designado de material de mudança de fase (Phase Change Material - PCM), as unidades de armazenamento compactas com elevada capacidade de armazenamento de calor seriam uma possibilidade para muitas aplicações industriais de aquecimento e ventilação.

Quando um PCM sólido é aquecido e atinge o ponto de fusão, vai mudar da fase sólida para a fase líquida e, durante este processo, o material absorve uma certa quantidade de calor (designada por calor latente de fusão). A temperatura do material fica a uma temperatura relativamente constante até que se complete a mudança de fase (Figura 6).

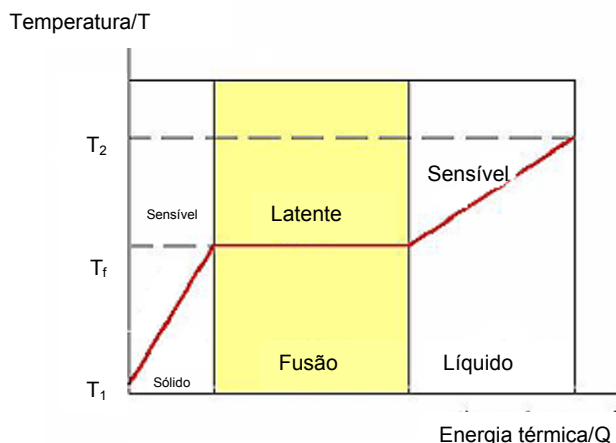


Figura 6. Curva de temperatura durante o processo de mudança de fase [77].

A utilização de PCMs para o armazenamento de energia pode ter assim um papel importante na conservação de energia e no melhoramento da sua utilização, visto que muitas fontes de energia são intermitentes. O armazenamento de energia por apenas algumas horas é suficiente para a maior parte das aplicações em que se podem utilizar os PCMs.

O método de armazenamento de energia sob a forma de calor latente tem atraído um vasto número de aplicações, uma vez que permite um armazenamento com uma maior densidade energética, e numa gama de temperatura mais estreita, quando comparado com o método de armazenamento de calor sensível. Contudo, as dificuldades práticas da aplicação do método do calor latente surgem devido à baixa condutividade térmica dos materiais, à alteração da densidade nas mudanças de fase, à estabilidade das propriedades físico-químicas, quando submetidos a um grande número de ciclos de temperatura, e por vezes, também devido à segregação dos PCMs e ao seu sub arrefecimento e dificuldade de cristalização.

3.2 - Propriedades dos PCMs

A utilização de um PCM como armazenador de energia térmica deve obedecer a um certo número de critérios tais como: possuir um elevado calor de fusão, elevada condutividade térmica, ter elevado calor específico, sofrer pequena variação de volume na transição de fase, não ser corrosivo nem tóxico e ser quimicamente estável [78]. As principais características dos materiais de mudança de fase estão indicadas na Tabela 3.

Tabela 3. Características importantes dos materiais que armazenam energia [79].

Térmicas	Físicas	Químicas	Económicas
Mudança de fase adequada para aplicações	Baixa variação de densidade	Estabilidade	Barato e abundante
Elevada entalpia, próxima da temperatura de utilização	Elevada densidade	Não há separação de fase, compatibilidade com os materiais de suporte	
	Pouco ou nenhum sub arrefecimento	Não tóxico, não inflamável, não poluente	
Elevada condutividade térmica nas fases líquida e sólida			

Nos últimos 40 anos têm sido estudados vários compostos inorgânicos e orgânicos como PCMs. A comparação de vantagens e desvantagens de materiais orgânicos e inorgânicos é feita na Tabela 4. Os PCMs devem ser escolhidos com base na sua temperatura de fusão. Assim, os materiais que fundem abaixo de 15°C são usados para armazenamento de frio em sistemas de ar condicionado, enquanto que os materiais que fundem acima dos 90°C são usados para refrigeração por absorção. Todos os outros materiais, que fundem entre estas duas temperaturas, e constituem a classe de materiais mais estudada, podem ser aplicados no aquecimento solar e no nivelamento de calor.

Tabela 4. Vantagens e desvantagens de materiais orgânicos e inorgânicos para armazenamento de calor [79].

Orgânicos	Inorgânicos
Vantagens: Não corrosivos Pouco ou nenhum sub arrefecimento Estabilidade química e térmica Desvantagens: Baixa entalpia de mudança de fase Baixa condutividade térmica Inflamáveis	Vantagens: Grande entalpia de mudança de fase Desvantagens: Sub arrefecimento Corrosivos Separação de fase Segregação de fase

3.3 - PCMs inorgânicos

As propriedades de alguns PCMs inorgânicos (sais hidratados) são mostradas na Tabela 5. Estes materiais têm algumas propriedades atractivas como o elevado calor latente por unidade de volume, a sua elevada condutividade térmica ($\sim 0.5 \text{ W/m}^\circ\text{C}$), o facto de não serem inflamáveis e, ainda, a elevada percentagem de água que os torna baratos. Contudo, têm outras características menos vantajosas que levam os investigadores a optar pelos PCM orgânicos, uma vez que são corrosivos para muitos metais, são instáveis, impróprios para re-solidificarem e tendem a sofrer sobrearrefecimento, o que pode afectar as propriedades de mudança de fase. Além disso, como requerem um suporte, são considerados impróprios para serem impregnados em materiais porosos utilizados na construção civil.

A aplicação de PCMs inorgânicos necessita de agentes de nucleação e espessamento para minimizar o sobrearrefecimento e a fase de segregação [80].

Tabela 5. Dados termofísicos de alguns PCM inorgânicos [81, 82].

Compostos Inorgânicos	Temperatura de fusão (°C)	Calor de fusão (KJ/Kg)	Condutividade térmica (W/m.K)	Densidade (Kg/m ³)
MgCl ₂ .6H ₂ O	117	168.6	0.570 (líquido, 120°C) 0.694 (sólido, 90°C)	1450 (líquido, 120°C) 1569 (sólido, 20°C)
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	89	162.8	0.490 (líquido, 95°C) 0.611 (sólido, 37°C)	1550 (líquido, 94°C) 1636 (sólido, 25°C)
Ba(OH) ₂ .8H ₂ O	48	265.7	0.653 (líquido, 85.7°C) 1.225 (sólido, 23°C)	1937 (líquido, 84°C) 2070 (sólido, 24°C)
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	36.4	147		
Na ₂ HPO ₄ .10H ₂ O	35	281		
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	32.4	254		
CaCl ₂ .6H ₂ O	29	190.8	0.540 (líquido, 38.7°C) 1.225 (sólido, 23°C)	1562 (líquido, 32°C) 1802 (sólido, 24°C)
KF.4H ₂ O	18.5	231		

O sal de Glauber (Na₂SO₄.10H₂O), constituído por 44% de sulfato de sódio e 56% de água (em massa), tem sido estudado desde 1952 como PCM [83, 84]. Possui uma temperatura de fusão de 32.4°C, elevado calor latente (254 KJ/kg) e é um dos materiais mais baratos usado para armazenamento de energia térmica. No entanto, os problemas de segregação e sub arrefecimento da fase têm limitado as suas aplicações.

3.4 - PCMs orgânicos

Os PCMs orgânicos apresentam algumas características que os tornam úteis para armazenar o calor latente em determinados materiais de construção. São quimicamente mais estáveis do que os inorgânicos, não são corrosivos, o sobreaquecimento não é um problema significativo, têm um elevado calor latente por unidade de massa e baixa pressão de vapor.

Contudo, estes materiais orgânicos têm algumas propriedades indesejáveis, sendo as mais problemáticas, o facto de serem inflamáveis e eventualmente gerarem fumos tóxicos por combustão. O envelhecimento térmico oxidativo, o cheiro, a mudança apreciável de volume na transição de fase e, ainda, a baixa condutividade térmica são outras das desvantagens destes materiais. Muitas destas características indesejáveis têm sido eliminadas por selecção e modificação apropriada dos compostos e formulações [80].

Tabela 6. Dados termofísicos de alguns PCM orgânicos [81, 82].

Compostos Orgânicos	Temperatura de fusão (°C)	Calor de fusão (KJ/kg)	Condutividade térmica (W/m.K)	Densidade (kg/m ³)
Ceras parafínicas	64	173.6	0.167 (líquido, 63.5°C) 0.346 (sólido, 33.6°C)	790 (líquido, 65°C) 916 (sólido, 24°C)
Poli(etilenoglicol) E600	22	127.2	0.189 (líquido, 38.6°C) ---	1126 (líquido, 25°C) 1232 (sólido, 4°C)
Octadecanoato de butilo	19	140		
1-Dodecanol	26	200		
1-Tetradecanol	38	205		
45% Ác. decanóico 55% Ác. dodecnóico	21	143		
Tetradecanoato de propilo	19	186		

3.4.1 - Ceras parafínicas

Dos PCM orgânicos mais estudados destacam-se as ceras parafínicas, referidas também como misturas parafínicas, alcanos com fórmula geral C_nH_{2n+2} , $n > 14$ [85]. O ponto de fusão destes compostos aumenta com o comprimento da cadeia, tal como o calor latente.

As ceras parafínicas comerciais são baratas, têm densidades térmicas de armazenamento apreciáveis (~ 200 KJ/kg), não são tóxicas nem corrosivas, apresentam uma ampla gama de temperaturas de fusão, sendo ainda compatíveis com muitos materiais de construção. As parafinas sofrem um sub arrefecimento insignificante, são quimicamente inertes e estáveis, não apresentando segregação de fase. No entanto, têm baixa condutividade térmica (~ 0.2 W/m°C), grandes alterações de volume quando ocorre mudanças de fase, o que limita as suas aplicações [86]. Contudo, para melhorar a condutividade térmica podem ser usadas estruturas de armazenamento de matriz metálica, tubos finos e lâminas de alumínio [87].

As ceras parafínicas comerciais mais estudadas são as que fundem por volta dos 55°C [88-90]. Farid *et al.* [91] têm usado três ceras comerciais com temperaturas de fusão de 44 , 53 e 64°C e com calores latente de 167 , 200 e 210 kJ/kg, respectivamente, para melhorar o desempenho de algumas unidades de armazenamento. O P-116 é uma cera parafínica comercial, utilizada por muitos investigadores, que funde por volta dos 47°C e tem um calor latente de fusão de 210 kJ/kg [80].

3.4.2 - Ácidos gordos

Outro tipo de PCMs são os ácidos gordos, de origem animal ou vegetal, que são baratos, renováveis e de rápida acessibilidade. Os diferentes tipos de ácidos gordos têm diferentes pontos de fusão o que permite a sua utilização como armazenadores de energia térmica, são um biomaterial alternativo às parafinas e aos sais hidratados e podem ser purificados para serem utilizados como PCMs, ou convertidos em ésteres.

Hasan [92] investigou o ácido palmítico como PCM para armazenamento de energia. Os estudos incluíram tempo de transição de fase e intervalo de temperatura, assim como o intervalo de fluxo de calor característico utilizado em sistemas de armazenamento de tubo circular.

As propriedades térmicas de alguns ácidos gordos (ácido cáprico, láurico, palmítico e esteárico) e das suas misturas binárias mostram que estes podem ser muito atractivos para armazenamento de energia térmica, sob a forma de calor latente, em aplicações de aquecimento de espaços. A gama de fusão dos ácidos gordos varia de 30 a 65°C , enquanto que o calor latente da transição varia de 148 a 183 KJ/kg [93].

Tabela 7. Dados termofísicos de alguns ácidos gordos usados como PCMs [81, 82].

Compostos Ácidos gordos	Temperatura de fusão (°C)	Calor de fusão (KJ/Kg)	Condutividade térmica (W/mK)	Densidade (Kg/m³)
Ácido palmítico	64	185.4	0.162 (líquido, 68.4°C)	850 (líquido, 65°C)
			---	989 (sólido, 24°C)
Ácido cáprico	32	152.7	0.153 (líquido, 38.5°C)	878 (líquido, 45°C)
			---	1004 (sólido, 24°C)
Ácido caprílico	16	148.5	0.149 (líquido, 38.6°C)	901 (líquido, 30°C)
			---	981 (sólido, 13°C)

Dimaano e Escoto [94] estudaram uma mistura de ácidos cáprico e láurico, para armazenamento de baixas temperaturas. A mistura funde a 14°C e tem um calor latente de fusão que varia entre 113 e 133 kJ/kg, consoante a sua composição. A mistura destes dois ácidos é um potencial material de armazenamento de energia solar em aplicações de aquecimento de baixas temperaturas. O estudo de ácidos gordos e as suas misturas binárias de composição eutética, como PCM para o armazenamento de calor latente, é muito recente, não havendo ainda dados experimentais das características térmicas em sistemas de armazenamento térmico.

Algumas propriedades térmicas de várias misturas binárias de ácidos gordos são apresentadas na Tabela 8 [95].

Tabela 8. Valores de temperaturas de fusão teóricas (T_i) e experimentais (T_m) e calor de fusão (ΔH_m) para alguns ácidos gordos e misturas [95].

Ácidos gordos	X (%massa)	T_i (°C)	T_m (°C)	$T_i - T_m$ (°C)	ΔH_m (KJ/kg)
Cáprico-láurico	61.5-38.5	18.5	19.1	-0.6	132
Cáprico-mirístico	73.5-26.5	23.5	21.4	2.1	152
Cáprico-palmítico	75.2-24.8	24.6	22.1	2.5	153
Cáprico-esteárico	86.6-13.4	27.6	26.8	0.8	160
Cáprico	100	31.5	30.1	1.4	158
Láurico-mirístico	62.6-37.4	31.8	32.6	-0.8	156
Láurico-palmítico	64.0-36.0	33.0	32.8	0.2	165
Láurico-esteárico	75.5-24.5	37.0	37.3	-0.3	171
Mirístico-palmítico	51.0-49.0	40.0	39.8	0.2	174
Láurico	100	42.0-44.0	41.3	0.7-2.7	179
Mirístico-esteárico	65.7-34.3	45.1	44.0	1.1	181
Palmítico-esteárico	64.9-35.1	46.7	50.4	-3.7	179
Mirístico	100	54.0	52.1	1.9	190
Palmítico	100	63.0	54.1	8.9	183
Esteárico	100	70.0	64.5	5.5	196

3.5 - Incorporação de PCMs em materiais de construção

Quando definido o PCM a utilizar numa determinada aplicação bem como o material de construção, deve escolher-se então, o método de incorporação mais adequado. A incorporação de PCMs, em paredes de edifícios, pode ser feita de várias formas, entre os métodos que têm vindo a ser estudados e testados, os mais promissores são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Métodos de incorporação dos PCMs.

Método de incorporação	Método usado	
	Paredes (12.7 mm)	Blocos de cimento (200x200x100 mm)
Incorporação directa (durante a mistura)	Adicionar o PCM líquido à mistura	Adicionar o PCM em pó à mistura Adicionar pequenos PCM cilíndricos à mistura Adicionar agregados pré-impregnados à mistura
Imersão	Imergir a placa no PCM líquido a 80°C durante alguns minutos	Imergir o bloco no PCM líquido a 80°C durante o período necessário
Encapsulamento	Microencapsulamento	Macroencapsulamento

Entre os vários meios de incorporação que podem ser usados em paredes, a incorporação directa parece ser o procedimento mais económico, uma vez que as características padrão dos PCMs não são significativamente alteradas. Um factor determinante neste processo é o uso das quantidades adequadas dos vários agentes dispersantes. No caso dos blocos de cimento, quer a imersão, quer a incorporação directa, são um meio prático para incorporar os PCM.

O processo de imersão para encher as paredes com ceras tem sido adaptado com sucesso para pequenas amostras e em placas de gesso de tamanho real. Os PCMs podem ser incorporados em placa de gesso quer pela pós-manufatura, embebendo os PCM líquidos em espaços porosos da placa de gesso, ou por adição numa etapa húmida do fabrico da placa de gesso [96, 97].

3.6 - Aplicações de PCMs

3.6.1 - Paredes de edifícios

A incorporação de materiais de mudança de fase em paredes é um exemplo de aplicação interessante de PCMs, em que estes integram materiais de construção que armazenam calor e regulam o ambiente térmico do edifício.

A utilização de PCMs em paredes é uma forma menos dispendiosa e de substituição fácil da massa térmica padrão (por exemplo, alvenaria) usada para armazenar calor solar. O armazenamento térmico suportado pelos PCMs na parede pode ser suficiente para activar a captura de grandes quantidades de energia solar [98, 99].

Os PCMs permitem que a energia solar seja armazenada durante o dia e depois libertada durante a noite, quando a temperatura ambiente é mais baixa. A temperatura interior será mais agradável, menos variável e diminui o consumo de energia, quer do ar condicionado quer do aquecimento (Figura 7). Isto pode reduzir alguns custos e limitações no design de casas solares passivas, tornando-as mais acessíveis. Além disso, torna mais fácil a produção em larga escala de casas solares.

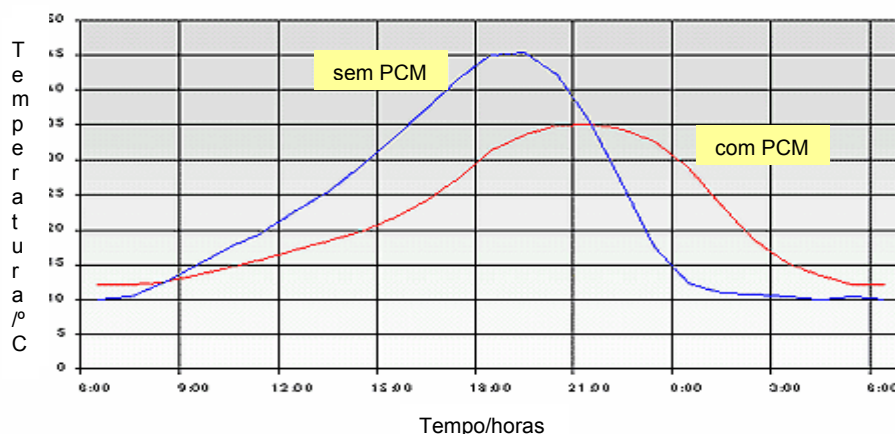


Figura 7. Curva de temperatura registada numa casa solar passiva com e sem PCM incorporados nas paredes de edifícios [77].

A incorporação de PCMs em paredes de edifícios é vantajosa, dado que deste modo se obtém uma grande área de transferência de calor [100]. A BASF® já produz e comercializa parafinas microencapsuladas dispersas em rebocos de revestimento ou utilizadas em placas de *pladur*. A primeira aplicação com sucesso foi efectuada na recuperação de uma zona industrial com o objectivo de reduzir o consumo de energia de

25 para 3 litros de combustível de aquecimento por m² por ano, reduzindo em 80% as emissões de CO₂.

No entanto, o desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia térmica baseados em PCMs, fiáveis e práticos, ainda enfrentam alguns obstáculos, tais como as incertezas relativas ao comportamento térmico de longo prazo e o reduzido número de PCMs adequados para aplicação na gama de temperaturas necessárias em edifícios.

3.6.2 - Deslocamento de picos de consumo

O consumo de energia varia durante o dia e a noite, consoante a exigência das actividades industriais, comerciais e domésticas. A variação na exigência de electricidade leva a um sistema diferencial de preços nos períodos de grande e baixo consumo. O deslocamento de picos de grande consumo de electricidade para períodos de baixo consumo iria melhorar significativamente os benefícios económicos. Uma das estratégias possíveis para atingir este deslocamento seria o desenvolvimento de um sistema de armazenamento de energia. Estes sistemas iriam activar a energia excedente para ser armazenada e depois libertada quando necessário.

O armazenamento de calor no Inverno é directo e de aplicação simples e tem sido usado em muitos países. O aquecedor de calor doméstico mais comum de armazenamento utiliza tijolos cerâmicos e estruturas de cimento [87] é aquecido com o aquecimento de fios eléctricos ou por transferência de calor de fluidos (tal como na água quente) durante a noite. Durante o dia o calor é extraído do aquecedor por convecção natural e radiação ou por convecção forçada usando um ventilador eléctrico. Os autores Farid e Husian [88] introduziram uma nova concepção no design destes aquecedores, através da substituição dos tijolos cerâmicos por ceras parafínicas encapsuladas em finos contentores metálicos. Durante o carregamento de calor, a cera armazena uma grande quantidade de calor, sob a forma de calor latente de fusão, que é posteriormente descarregado continuamente durante os outros períodos. Foi feito um estudo em quatro unidades individuais de armazenamento, cheias com ceras parafínicas, que possuem uma temperatura de fusão de cerca de 55°C. Um aquecedor eléctrico foi fixado em cada eixo da unidade de armazenamento de modo a melhorar o baixo fluxo de calor, mas apenas o suficiente para fundir toda a cera dentro de 8 horas. A utilização do método de

mudança de fase de armazenamento de calor pode conduzir a uma significativa redução de peso nos armazenadores de calor domésticos. Tais unidades ainda não foram comercializadas devido a problemas de custos económicos.

3.6.3 - Armazenamento de calor latente por contacto indirecto com energia solar

Têm sido desenvolvidos múltiplos esforços no sentido de aplicar o método de armazenamento de calor latente a sistemas de energia solar, em que o calor é armazenado durante o dia para ser usado durante a noite.

Os vários estudos desenvolvidos têm em conta os aspectos fundamentais da transferência de calor e os PCMs foram testados em unidades de armazenamento de calor de tamanho real.

Muitos dos PCMs têm baixa condutividade térmica, sendo necessária a sua encapsulação, de modo a prevenir grandes diminuições de taxa de transferência do calor durante as transições entre os estados sólidos e líquidos. Os PCMs são usualmente introduzidos em contentores planos e finos, semelhantes a permutadores de calor de placas [88, 101, 102].

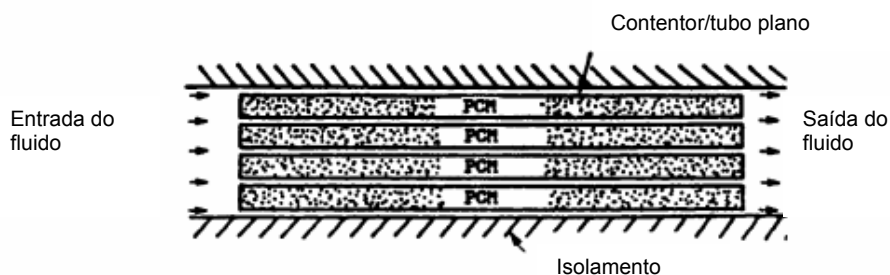


Figura 8. Esquema de uma unidade de armazenamento de calor latente em contentores ou tubos planos que contêm PCMs encapsulados [101].

Em alternativa, os PCMs podem ser introduzidos em pequenos tubos, com transferência de calor nos fluidos ao longo ou através dos tubos (Figura 8) [88, 103].

A velocidade de transferência de calor pode ser melhorada por uma estrutura em favo parcialmente cheia com o PCM [95]. Esta disposição também pode eliminar as grandes tensões induzidas pela expansão do volume dos PCMs. A utilização de materiais com elevada condutividade térmica é sugerida para aumentar a condutividade térmica

aparente [104], assim como a ideia de usar tubos alhetados em que os PCMs são colocados entre as alhetas [105-107]. Embora haja uma significativa melhoria na velocidade de transferência de calor, os elevados custos destes tubos podem torná-los economicamente inviáveis. Note-se, contudo, que esta melhoria apenas se verifica no caso de se utilizar um líquido como fluido operante. Em sistemas baseados em ar, os coeficientes de transferência de calor, tanto do ar como dos PCMs, são baixos.

Por encapsulamento dos PCMs em pequenas esferas de plástico, de modo a formar uma unidade de armazenamento de leito fixo, obtém-se uma melhoria significativa na velocidade de transferência de calor [108, 109]. As maiores desvantagens destas unidades são a elevada queda de pressão através do leito e o seu custo inicial.

Muitos PCMs sofrem grandes mudanças de volume ($\sim 10\%$) durante a fusão, o que pode causar uma elevada tensão na troca de calor nas paredes. A contracção de volume durante a solidificação pode não reduzir apenas a área de transferência de calor, mas também separar os PCMs da superfície de transferência de calor, aumentando drasticamente a resistência à transferência de calor. O problema é geralmente minimizado por propostas de selecção de recipientes que podem ser parcialmente cheios com PCMs. O encapsulamento em esferas pode ser uma boa solução para este problema.

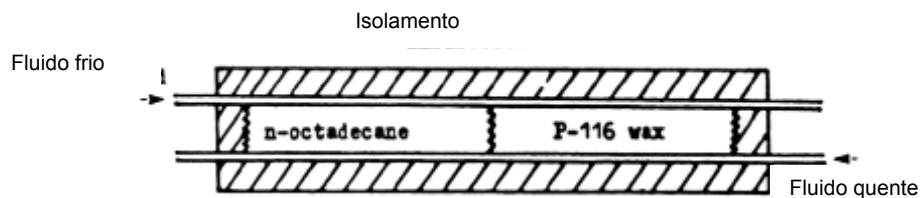


Figura 9. Esquema simples de uma unidade de armazenamento térmico com dois tipos de PCMs [110].

Numa tentativa de melhoramento do desempenho das unidades de armazenamento de mudança de fase foi sugerido o uso de mais do que um PCM com diferentes temperaturas de fusão em contentores planos e finos (Figura 9) [110]. Esta ideia também foi aplicada numa unidade de tubos cheios com três tipos de ceras com diferentes temperaturas de fusão [91, 103]. Durante as trocas de calor, o fluxo de ar passa primeiro através dos PCMs com maior temperatura de fusão de forma a assegurar a continuidade da fusão dos outros PCMs, e a direcção do ar tem que ser invertida durante as descargas.

3.6.4 - Outras aplicações

A RUBITHERM® desenvolveu um novo sistema de transporte de sangue que incorpora um PCM. Os acumuladores são arrefecidos e modulados no meio onde é colocado o saco de sangue, depois são empilhados num contentor especial para serem transportados. Estes acumuladores mantêm o sangue entre 2 e 10°C por um mínimo de 12 horas, com uma temperatura ambiente de 35°C (a temperatura de cada saco é monitorizada durante o transporte).

Entre as muitas aplicações de PCMs, a ideia de melhorar a temperatura dos alimentos durante o período de preparação e distribuição, tem recebido alguma atenção. A RUBITHERM® tem elementos de calor latente (RUBITHERM GR 80 e FB 80) incorporados em caixas e sacos isoladores para manter as refeições quentes durante o transporte (60-70°C). Estes PCM's vão melhorar o tempo de retenção da temperatura através do processo de armazenamento de calor latente.

Existem muitas marcas (e.g. Timberland, Puma, Pierre Cardin) que já comercializam roupa feita de fibras que incorporam PCMs, no caso ceras que fundem por volta dos 37°C. Assim, num ambiente aquecido as ceras armazenam calor em excesso até uma temperatura próxima da do corpo, não permitindo que este aqueça, num espaço frio a roupa liberta o calor armazenado para aquecer o corpo.

Os PCMs são actualmente utilizados em baterias de armazenamento de calor latente, disponíveis opcionalmente em automóveis BMW da Série 5, cujo princípio de funcionamento é bastante simples. O PCM encontra-se ligado ao radiador, armazenando calor quando o motor está em funcionamento e libertando esse mesmo calor aquando do arranque a frio seguinte, de modo a aquecer rapidamente o motor (melhorando a eficiência do mesmo, em termos de consumo) ou a aumentar o conforto térmico no interior do habitáculo. Graças ao seu excelente isolamento, a bateria pode manter a energia armazenada durante dois dias a uma temperatura exterior de -20°C. Este tipo de aplicação pode ser estendido ao aquecimento dos conversores catalíticos dos escapes, mantendo-os à sua temperatura óptima de funcionamento e reduzindo deste modo emissões poluentes.

Capítulo IV - Revisão das características das diversas espécies a estudar

4.1 - Introdução

Neste ponto, serão descritas as principais características, propriedades químicas e físicas, e a composição química, das diferentes espécies de óleos e gorduras vegetais a estudar.

Os óleos e gorduras vegetais estudadas encontram-se na Tabela 10, assim como a designação científica da planta da qual se extrai a respectiva gordura/óleo.

Tabela 10. Nome científico das plantas das quais se extraem as gorduras/óleos a estudar.

Nome comum da gordura/óleo vegetal	Designação científica das plantas a partir das quais se extraem as gorduras vegetais
Óleo de mamona/rícino	<i>Ricinus communis</i>
Manteiga de kpangnan	<i>Pentadesma butyracea</i>
Manteiga de karité	<i>Butyrospermum parkii</i>
Manteiga de cacau	<i>Theobroma cacao</i>
Óleo de coco	<i>Cocos nucifera</i>
Óleo de palma	<i>Elaeis guineensis</i>
Óleo de soja	<i>Glycine max</i>
Óleo de colza	<i>Brassica napus</i>
Óleo de girassol	<i>Helianthus annus</i>

Para cada um dos óleos ou gorduras estudadas apresenta-se na Tabela 11 o ponto de fusão, número de iodo e fracção de ácidos gordos livres, saturados, mono-insaturados e poli-insaturados.

Na Tabela 12 apresenta-se a composição química de cada um dos óleos ou gorduras estudadas.

Tabela 11. Propriedades químicas e físicas dos óleos e gorduras vegetais a analisar.

Propriedades	Óleo de mamona/rícino [13, 111-113]	Manteiga de kpangnan [114, 115]	Manteiga de karité [111, 116]	Manteiga de cacau [111]	Óleo de coco [111, 117-119]	Óleo de palma [111, 120-122]	Óleo de soja [123, 124]	Óleo de colza [125-127]	Óleo de girassol [128-130]
Ponto de fusão °C	-18 - -10	38 - 40	29 - 34	29.0 - 31.1	23.0 - 28.0	36.0 - 45.0	-23.0 - -20.0	-15 - 0	-18.0 - -15.0
Ponto de inflamação °C	260	>300	>200	100		254	254	246	274
Ponto de turvação °C						8	-3.9	- 3.9	7.2
Ponto de fluxo °C	-31.7						-12.2	-31.7	-15.0
Número de cetano						38 - 42	36 - 39	37.6	37.1
Viscosidade (38°C)	297						32.6	37.0	33.9 - 37.1
Índice de iodo	84 - 85	37 - 47	50 - 70	33 - 42	8 - 12	46 - 56	124-139	94 - 126	110 - 143
Ác. gordos livres %	0.65		1.0	1.75	0.09	<5	0.1	0.4 - 1.2	<0.25
Total de saturados %	1.7 - 2.6	48.80	39 - 60	54 - 75	86.5	34.5 - 54.4	13.2 - 18.5	1.0 - 11.0	4 - 16
Total de mono- insaturados %	89.9 - 94.4	50.50	40 - 48	20 - 40	5.8	38.0 - 52.6	17.8 - 26.5	59.7 - 64.0	14 - 40
Total de poli- insaturados %	2.9 - 4.2	<0.5	4 - 10	1 - 5	1.8	6.5 - 12.3	54.7 - 68.0	28.5 - 30.6	48 -74
Valor de peróxido	<5.0		<5.0	<5.0	<5.0 (virgem) <0.22	<6.0	2.0	1.3	<1.0
Total de insaponificáveis %	1.2	1.5 - 1.8	6 - 8	0.2 - 0.4	<0.5	0.2 - 0.5	≤1.5	0.5 - 1.2	≤1.5
Valor de saponificação	177.0-179.4	188 - 194	165 - 185	188 - 200	248 - 265	196 - 202	187-197	188 - 192	188 - 194
Densidade g/mL a 25 °C	0.955	0.90	0.90	0.89 (50°C)	0.911	0.91	0.917	0.917	0.921

Tabela 12. Percentagens de ácidos gordos presentes nos óleos/gorduras vegetais a analisar.

Ácidos Gordos	Óleo de mamona/rícino [13, 111-113, 131] %	Manteiga de kpangnan [114, 115] %	Manteiga de karité [111, 116] %	Manteiga de cacau [111, 132, 133] %	Óleo de coco [112, 117, 122, 134-136] %	Óleo de palma [111, 120, 137-139] %	Óleo de soja [111, 140] %	Óleo de colza [141, 142] %	Óleo de girassol [117, 128] %
C8:0					5 - 9				
C10:0					6 - 11				
C12:0					42 - 52	0 - 0.4	≤0.1		
C14:0		0.20			13 - 20	0.5 - 2.0	≤0.2	0 - 2	0.1
C16:1						0 - 0.6	0 - 0.2		0.1
C16:0	0.8 - 1.3	3.10	3 - 9	20.0 - 30.0	8 - 14	32.0 - 45.0	9.9 - 12.2	1.0 - 5.0	3 - 9
C18:3						0 - 0.3	5.0 - 10.0	8.5 - 9.3	<1.0
C18:2	2.9 - 4.2	0.40	2 - 9	1.0 - 4.0	1.5 - 2.5	6.5 - 12.0	49.7 - 58.0	20.0 - 21.3	48 - 74
C18:1	2.5 - 4.0	50.50	38 - 50	37.0 - 41.0	3 - 12	38.0 - 52.0	17.7 - 26.0	59.7 - 63.0	14 - 40
C18:0	0.9 - 1.3	45.50	34 - 45	34.0 - 35.5		2.0 - 7.0	3.0 - 5.4	0 - 3.0	1 - 7
C18:0, 2OH	<1.0								
Ac. ricinoleico	87.4 - 90.4						0.1 - 0.3		
C20:1							0.2-0.5	0 - 1	0.1
C20:0							0.3 - 0.7	0 - 1	0.7
C22:0							≤0.4		
C24:0									

Alguns dos óleos a estudar já são utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel. Na Tabela 13 são apresentadas algumas das propriedades físico-químicas dos ésteres metílicos preparados a partir destes óleos e gorduras vegetais.

Tabela 13. Propriedades físico-químicas do biodiesel (ésteres metílicos) dos óleos e gorduras vegetais a estudar.

Ésteres metílicos	Número de cetano	Calor de combustão kJ/kg	Viscosidade mm ² /s a 40°C	Ponto de turvação °C	Ponto de fluxo °C	Ponto de inflamação °C
Óleo de mamona/rícino [140]		2160	21.6 (37.8°C)		-30	208
Óleo de coco [143]			7.34	5	-8	
Óleo de palma [144]	56.2	39070	4.5 (37.8°C)	8	6	19
Óleo de soja [145]	46.2	39800	4.08	2	-1	171
Óleo de colza [146]	54.4	40449	6.7	-2	-9	84
Óleo de girassol [147]	46.6	39800	4.22	0	-4	

4.2 - Óleo de mamona/rícino (*Ricinus communis*)

A mamona é a semente da mamoneira (*Ricinus communis*), o seu principal derivado é o óleo de mamona, também chamado óleo de rícino. Os principais países produtores são a Índia, a China e o Brasil.

Este óleo pode ser usado como base na produção de cosméticos e em muitos produtos farmacêuticos. Também é utilizado em vários processos industriais, como no fabrico de corantes, anilinas, desinfetantes, germicidas, óleos lubrificantes de baixa temperatura [148], colas e aderentes, bases para fungicidas e insecticidas, tintas de impressão [149] e vernizes, nylon [150] e matérias plásticas [151].

Actualmente, o óleo de mamona é também utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel. O biodiesel de mamona tem uma viscosidade que se mantém

constante numa ampla gama de temperaturas e a sua lubricidade é 30% superior ao biodiesel oriundo dos demais óleos [152], isto principalmente devido à presença no óleo de elevado teor de ácido ricinoleico [140].

Todavia, uma das grandes dificuldades encontradas na produção de biodiesel, através da transesterificação do óleo de mamona, é a separação do glicerol do biodiesel, de forma a cumprir as especificações das normas de qualidade.

A semente de mamona é constituída por cerca de 75% de miolo e 25% de casca. A sua composição química depende da variedade e da região de cultivo, assim como todos os óleos vegetais. O teor global de óleo nas sementes situa-se entre os 35% e os 55% [113]. A semente é tóxica principalmente devido à presença de rícina, uma proteína cuja ingestão pode ser mortal mesmo em pequenas doses, três sementes são suficientes para provocar a morte de um indivíduo [117]. O teor de insaponificáveis é de 1.2 % e correspondem essencialmente a β -sitosterol. É um óleo bastante estável em diferentes condições de pressão e temperatura. Algumas das propriedades químicas e físicas do óleo de mamona/rícino são apresentadas na Tabela 11. Tal como em outros óleos, as propriedades físicas e químicas variam com o método de extracção.

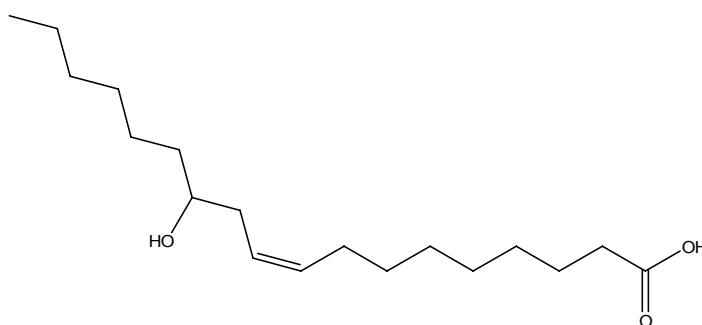


Figura 10. Estrutura química do ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxi-9-octadecenoico).

Na Tabela 12 podem ser observados os principais ácidos gordos que constituem o óleo de mamona. O ácido ricinoleico é o componente maioritário (cerca de 90%) dos triglicerídeos deste óleo. Este ácido é um ácido gordo mono-insaturado com 18 carbonos com um grupo funcional OH no carbono 12 (Figura 10), o que confere características raras, para um ácido gordo biológico, como a elevada viscosidade e grande solubilidade em álcoois [153, 154]. O óleo de mamona tem ainda pequenas quantidades dos ácidos di-hidroxiestárico, linoleico, oleico e esteárico.

4.3 - Manteiga de kpangnan (*Pentadesma butyracea*)

A kpangnan (*Pan-ya*) é o óleo extraído das sementes de *Pentadesma butyracea*, uma árvore que cresce ao longo dos rios e ribeiros no Togo central e na costa Oeste Africana.

A manteiga de kpangnan é muitas vezes chamada também de "golden shea", mas não deve ser confundida com "shea butter", uma vez que provêm de espécies distintas [155].

A manteiga de kpangnan é usada como agente gordo em produtos de cosmética, pomadas, cremes e loções [156].

Esta manteiga é diferente das outras gorduras vegetais devido à composição dos seus constituintes insaponificáveis, principalmente devido à sua fracção de esteróis (espinasterol e estigmasterol). O estigmasterol é o esterol mais abundante neste óleo (44.7% do total de esteróis) [157] (Figura 11). Este esterol insaturado pode encontrar-se em plantas gordas como o óleo de soja, o óleo de colza e a manteiga de cacau, é usado como material precursor na síntese de progesterona, além de possuir outras propriedades interessantes, como diminuir os riscos de alguns cancros e de actuar como agente anti-inflamatório local. Outras propriedades químicas e físicas estão descritas na Tabela 11.

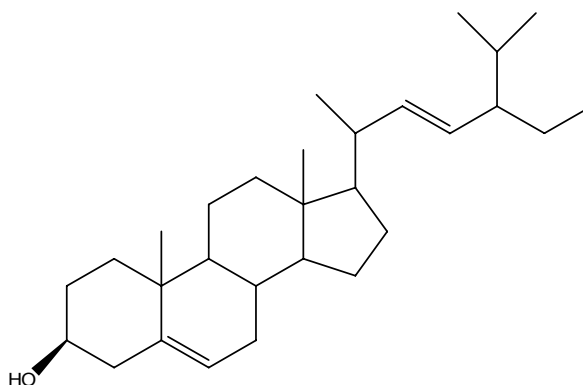


Figura 11. Estrutura química do estigmasterol.

Na Tabela 12 são descritas as percentagens dos ácidos gordos que constituem a manteiga de kpangnan. Esta é constituída essencialmente por ácido esteárico (C18:0) e pelo ácido oleico (C18:1) que representam cerca de 95% do total dos ácidos gordos.

4.4 - Manteiga de karité (*Butyrospermum parkii*)

A árvore de shea (*Butyrospermum parkii*), também conhecida por árvore de karité, produz um fruto designado por shea. É uma árvore indígena do Sul de Sahel, zona que se estende a 16 países da África central [154]. Como o fruto só pode ser colhido apenas após 15 anos, esta cultura não é economicamente viável [133].

O miolo de shea tem cerca de 55% de óleo [122]. O miolo é processado para obter o óleo de shea, que solidifica e forma a designada manteiga de karité. A manteiga de karité é um produto de luxo usado como matéria-prima em cosméticos, em alimentos e na indústria farmacêutica. Em muitos países da Europa é usada como substituinte da manteiga de cacau no fabrico de chocolates, uma vez que é doce e oleosa [115]. A elevada percentagem de insaponificáveis atribui-lhe propriedades curativas [121].

A manteiga de karité é essencialmente constituída por triglicerídeos e uma elevada fracção de insaponificáveis. Na fracção de insaponificáveis, 27% correspondem a ésteres do ácido cinâmico, 65% a álcoois triterpénicos (α e β - amirina) (Figura 12) e 8% a esteróis (β - sitosterol, Δ - estigmasterol e colesterol) [116, 158]. Na Tabela 11 são apresentadas outras propriedades físicas e químicas da manteiga de karité.

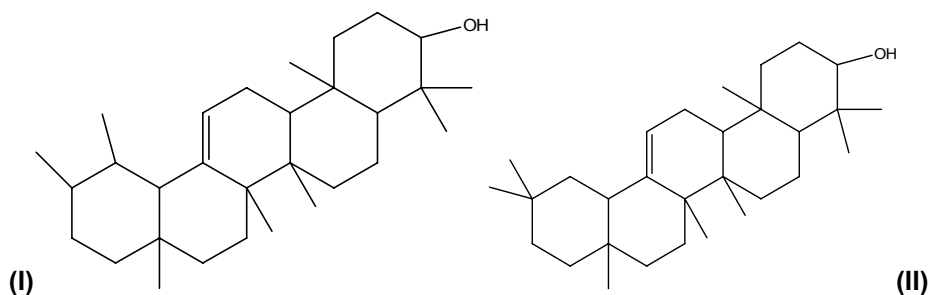


Figura 12. Estruturas químicas de dois dos álcoois triterpénicos presentes na manteiga de karité.

(I) - β - Amirina; (II) - α - amirina.

A composição química da manteiga de karité, tal como na manteiga de kpangnan, é essencialmente constituída pelos triglicerídeos dos ácidos oleico e esteárico, que representam mais de 88% do total de ácidos gordos (Tabela 12) [157].

4.5 - Manteiga de cacau (*Theobroma cacao*)

O cacaueiro (*Theobroma cacao*) é uma espécie oriunda da floresta tropical americana [159], que produz um fruto, o cacau de cuja semente se extrai a manteiga de cacau.

Esta manteiga é utilizada para suavizar a textura de vários alimentos (incluindo o chocolate), cosméticos e sabões [160]. Possui também propriedades medicinais (como anti-séptico, emulsionante ou tónico).

A manteiga de cacau tem um ponto de fusão de 34 a 38 °C e é uma das gorduras vegetais mais estáveis, dado que é uma fonte natural de antioxidantes (vitaminas A, B1, B2, B3, C, E), o que lhe confere um tempo de armazenamento de dois a cinco anos [111]. A manteiga de cacau contém também uma pequena quantidade de esteróis, principalmente β -sitosterol, estigmasterol, campesterol, e uma pequena quantidade de colesterol [132]. Outras propriedades químicas e físicas são apresentadas na Tabela 11.

A manteiga de cacau é constituída, essencialmente, por triglicerídeos dos seguintes ácidos gordos: ácido palmítico, esteárico, oleico e linoleico (Tabela 12), mais de 55% são saturados e os restantes são insaturados.

4.6 - Óleo de coco (*Cocos nucifera*)

O óleo de coco é obtido das nozes das palmas do coco, designadas por *Cocos nucifera*, que podem ser encontradas nas regiões costeiras da Ásia e nas ilhas do Pacífico [161].

O óleo de coco é muito utilizado em cosméticos e como óleo alimentar, como combustível em motores a diesel e em geradores de electricidade nas Filipinas e na Índia. Algumas ilhas do Pacífico também já utilizam o óleo de coco como combustível, de modo a reduzirem as despesas e a dependência da importação de combustível. Este óleo pode ainda ser utilizado como combustível em motores a diesel não modificados, sem causar danos provocados por entupimentos [162].

O coco produz 46.4% de óleo com 5.3% de proteínas [136]. O seu cheiro característico deve-se sobretudo à presença de pequenas quantidades de δ - lactonas (<150 ppm), de ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos. De entre os óleos vegetais mais

estáveis, este óleo destaca-se pela elevada resistência à oxidação, devido ao baixo teor de ácidos gordos insaturados [12].

O óleo de coco é constituído por cerca de 90% de gorduras saturadas, ou seja, contém triglicerídeos com 86.5% de ácidos gordos saturados, 5.8% de mono-insaturados e 18% de poli-insaturados (Tabela 12). Uma grande percentagem dos ácidos gordos saturados deve-se ao elevado teor de ácido láurico (42 a 52%). A baixa percentagem de ácidos gordos insaturados confere-lhe uma elevada resistência à oxidação.

4.7 - Óleo de palma (*Elaeis guineensis*)

O óleo de palma é um derivado do fruto da *Elaeis guineensis*, originária da Costa Ocidental da África (Golfo da Guiné), ou da *Elaeis oleifera* cultivada na América Central e do Sul.

O fruto cresce em cachos e cada fruto é envolvido por uma suave polpa oleosa, que é a fonte do óleo de palma bruto, a semente também é fonte de outro tipo de óleo (óleo de semente de palma) (Figura 13) [163].

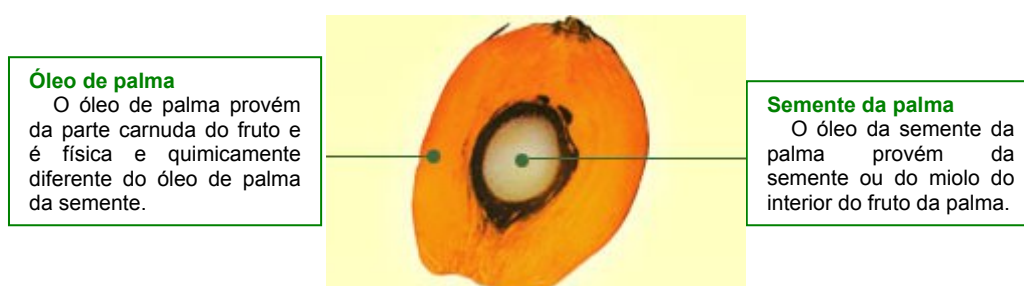


Figura 13. Fruto da *Elaeis guineensis*.

A elevada produtividade de óleo de palma (7250 L por hectare/ano) tem feito dele a primeira fonte de óleo vegetal em muitos países tropicais. É o segundo óleo alimentar mais produzido a seguir ao óleo de soja e é também utilizado como matéria-prima importante na indústria de sabões e de cosmética [111].

O óleo de palma bruto tem um aroma característico a nozes que pode ser removido facilmente por refinação [164]. A percentagem de ácidos gordos saturados e insaturados é muito semelhante, tem um índice de iodo de cerca de 50 (Tabela 12) e um elevado nível de β - caroteno [165]. O campesterol, o estigmasterol e o β - sitosterol são

os esteróis mais significativos da fracção de insaponificáveis do óleo de palma [133]. A estabilidade oxidativa deste óleo deve-se aos seguintes factores [166]: ao teor de antioxidantes naturais; à baixa percentagem de ácido linolénico (< 0,5%), que é muito sensível à oxidação, e à moderada percentagem de ácido linoleico (aproximadamente 6-12%).

Tabela 14. Características das fracções do óleo de palma [111, 120, 137-139].

Ácidos gordos		Fracções do óleo de palma %		
		Total	Oleína	Estearina
Láurico	C-12:0	0 - 0.4		
Mirístico	C-14:0	0.5 - 2.0	1 - 1.5	1 - 2
Palmítico	C-16:0	32.0 - 45.0	38 - 42	47 - 74
Esteárico	C-18:0	6.5 - 12.0	4 - 5	4 - 6
Oleico	C-18:1	38.0 - 52.0	40 - 44	16 - 37
Linoleico	C-18:2	2.0 - 7.0	10 - 13	3 - 10

Aproximadamente 98% do óleo de palma é constituído pelos triglicerídeos dos seguintes ácidos gordos: palmítico, esteárico, oleico e linoleico (Tabela 12). O óleo de palma distingue-se dos outros óleos pelo elevado teor de ácido palmítico. Durante o processamento do óleo bruto é possível separá-lo em duas fracções (Tabela 14).

O óleo de palma é um excelente substituto do diesel convencional, uma vez que tem um poder calorífico, um consumo de combustível e potência do motor, equivalentes à utilização do diesel convencional. Isto para motores estacionários a diesel, onde a temperatura é superior a 30°C (caso contrário terá de haver pré-aquecimento do óleo), ou em motores de transportes onde a temperatura mínima seja de 17°C, utilizando-se neste caso como combustível a fracção de oleína do óleo de palma [167].

Desde 1980 que o Instituto de Investigação de Óleo de Palma da Malásia tem estado na vanguarda da investigação e do desenvolvimento do biodiesel de palma. Este instituto já desenvolveu muitos processos de conversão do óleo bruto e dos seus produtos em ésteres metílicos, de modo a serem usados como biodiesel [164, 168]. O biodiesel de palma é considerado muito resistente à oxidação. Além disso, possui um índice de cetano, 45% superior ao diesel convencional.

4.8 - Óleo de soja (*Glycine maxima*)

A soja (*Glycine maxima*) é cultivada em vários países do mundo, mas os principais produtores são os Estados Unidos, o Brasil, a Argentina e a China [16].

A soja constitui uma alternativa viável como fonte proteica complementar, que pode fortificar e enriquecer a dieta tradicional, sem que seja necessário modificar as propriedades e o sabor dos alimentos. As propriedades terapêuticas da soja colocam em evidência a sua utilização na prevenção e no controle de doenças crônicas, tais como o cancro, a arteriosclerose e a diabetes [169].

A semente de soja contém cerca de 40% de proteínas e 20% de óleo, os restantes 35% são hidratos de carbono e 5% são de cinzas [170]. A soja é considerada uma fonte completa de proteínas, uma vez que contém quantidades significativas de todos os aminoácidos essenciais que devem ser providos ao corpo humano por fontes externas (dado a sua incapacidade de sintetizá-los). Como ilustração do poder nutritivo da soja, saliente-se o facto de que ela é o único alimento proteico fornecido por organizações humanitárias. É ainda uma fonte importante de diversos minerais e vitaminas (A, B e E).

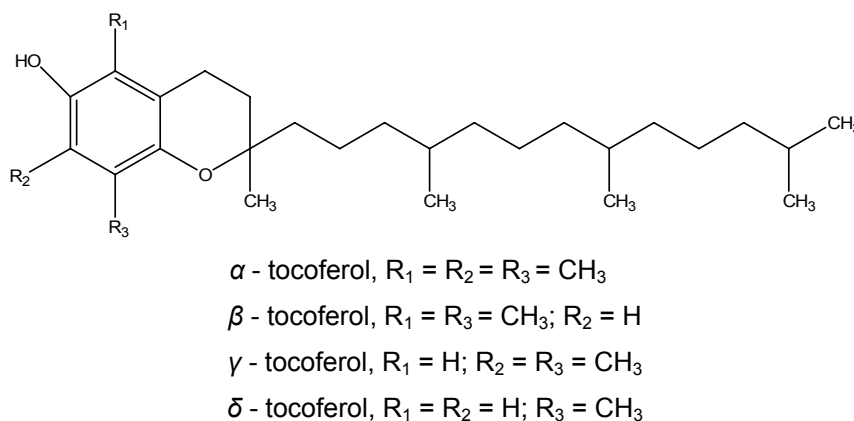


Figura 14. Estrutura molecular dos tocoferóis (vitamina E).

Com um baixo teor de ácidos saturados, o óleo de soja é uma excelente fonte de ácidos gordos essenciais (ácidos gordos poli- insaturados, no caso, os ácidos linoleico e linolénico) (Tabelas 11 e 12).

4.9 - Óleo de colza (*Brassica napus*)

A colza é uma planta oleaginosa produzida na Europa, China, Canadá e Índia, também conhecida por canola (nome derivado de “Canadian Oil Low Acid”) que é uma variedade específica da colza mas com baixo teor de ácido erúico [171].

A colza é um produto com forte potencial de crescimento e é a terceira maior fonte de óleo vegetal [166]. É cultivada para a produção de comida animal, óleo vegetal para consumo humano e para a produção de biodiesel.

O óleo de colza é o preferido na Europa para produzir biodiesel, principalmente porque a colza cultivada quando comparada com outras fontes de óleos vegetais produz mais óleo por unidade de área [117]. O biodiesel de colza é usado directamente nos motores, mas também pode ser combinado com diesel em proporções que variam de 2 a 20% de biodiesel.

O óleo de colza apresenta um elevado teor de mono-insaturados e de poli-insaturados, e tem um baixo teor de gordura saturada (<7%) (Tabela 11). O teor de insaponificáveis é de 0.5 - 1.2 % e são essencialmente esteróis e tocoferóis. Em 2000 a colza foi a terceira maior fonte de óleo vegetal no mundo (tem entre 34% e 40% de óleo) [171]. Este óleo é mais viscoso que os outros óleos vegetais [41]. Na composição química do óleo de colza o ácido gordo mais abundante é o ácido oleico seguido do ácido linoleico (Tabela 12).

4.10 - Óleo de girassol (*Helianthus annuus*)

O óleo de girassol é um derivado das sementes da planta *Helianthus annuus*, originário da América do Norte, podendo ser encontrado desde as planícies do noroeste do Canadá até a América do Sul [172]. O girassol é a segunda maior fonte de óleo vegetal no mundo, sendo a maioria produzida na Rússia [13, 173].

A cultura desta planta no mundo tem grande importância devido à excelente qualidade nutricional do óleo, que se extrai de sua semente. Tem um ciclo vegetativo curto e adapta-se perfeitamente a condições de solo e clima pouco favoráveis. É também utilizado devido ao seu rápido desenvolvimento, à eficiência da planta na reciclagem de nutrientes e por ser um agente protector de solos contra a erosão e a infestação, por isso é recomendado para rotação de culturas [76].

O óleo de girassol pode ser também utilizado como matéria-prima para produzir biocombustível. Uma experiência feita no Brasil mostrou que o biodiesel de girassol é viável sem necessidade de adaptação dos motores (apresenta um rendimento 10% maior por litro consumido em relação ao diesel convencional) [35].

O óleo de girassol apresenta um baixo teor de mono-insaturados, um elevado teor de poli-insaturados, e um baixo teor de gordura saturada (4 -16%) (Tabela 11). O óleo de girassol é constituído essencialmente por quatro ácidos gordos, o mais abundante é o ácido oleico, seguido do ácido linoleico, e em menor percentagem os ácidos palmítico e esteárico (Tabela 12).

Capítulo V - Materiais e métodos

5.1 - Materiais

Para desenvolver a metodologia analítica deste trabalho utilizaram-se diversos óleos e gorduras de origem vegetal, biodiáveis e ceras parafínicas. As amostras de óleos e gorduras vegetais que foram objecto de estudo neste trabalho foram as seguintes:

Tabela 15. Óleos e gorduras vegetais estudadas e sua origem.

Óleos e gorduras vegetais	Origem
Óleo de rícino	José M. Vaz Pereira SA
Manteiga de kpangnan	Agbanga Karite, África
Manteiga de karité	Agbanga Karite, África
Manteiga de cacau	Agbanga Karite, África
Óleo de coco virgem	Agbanga Karite, África
Óleo de mamona	Dep. Eng. ^a Química da UFRJ, Brasil
Óleo de palma	Fluka
Óleo de coco	Fluka
Óleo de soja	Bunge Ibérica
Óleo de palma	Sovena
Óleo de colza	Sovena
Óleo de girassol	Sovena

As amostras de biodiesel estudadas encontram-se descritas na Tabela 16 assim como a composição dos óleos usadas na sua preparação e a sua origem.

Tabela 16. Composição e origem das amostras de biodiesel estudadas.

Biodiesel	Composição	Origem
Iberol A	72% soja + 28% palma	Iberol
Iberol B	50% soja + 50% palma	Iberol
Torrejiana	> 80% colza	Torrejiana
Mythen	100% palma	Mythen
Mamona	100% mamona	Dep Eng ^a Química da UFRJ, Brasil

As ceras parafínicas estudadas foram extraídas de crudes e são sumariadas na Tabela 17, bem como a sua origem.

Tabela 17. Ceras parafínicas estudadas.

Ceras parafínicas	Origem
TPAP013_v	Petrobrás
TPAP021_n	Petrobrás
TPAP021_v	Petrobrás
Sarir_n	Repsol
Sarir_v	Repsol
Zafiro_n	Repsol
Zafiro_v	Repsol
Escravos_n	Repsol
Escravos_v	Repsol
Vasconia_n	Repsol
Vasconia_v	Repsol

Para ajustar as condições analíticas para a análise de n-alcanos de forma a ter factores de resposta semelhantes para os vários compostos foi utilizado um padrão ASTM D5442 (Sigma-Aldrich) que contém 8.3 % em massa de cada um dos n-alcanos de cadeia par desde o hexadecano (C16) ao tetratetracontano (C44), com excepção do tetratriacontano (C34), octatriacontano (C38) e do dotetracontano (C42).

5.2 - Métodos

5.2.1 - Preparação das amostras

5.2.1.1 - Transesterificação dos óleos vegetais

Num tubo de sovyrel colocaram-se 150 mg de óleo vegetal e adicionaram-se 5 ml de metóxido de sódio 0.25 M em metanol seco (Sigma-Aldrich), sob atmosfera de azoto. O tubo foi aquecido num banho de óleo a 100°C durante 30 minutos. Após arrefecimento, transferiu-se a solução para uma ampola de decantação e adicionaram-se 15 ml de solução saturada de cloreto de sódio para facilitar a separação do glicerol dos ésteres metílicos. A solução foi de seguida extraída três vezes com diclorometano e o solvente evaporado, no evaporador rotativo. De seguida, uma alíquota de 15 mg da amostra transesterificada foi dissolvida em 250 µl de diclorometano (Fluka) e injectada em duplicado no GC-MS.

5.2.1.2 - Derivatização do óleo de coco

Dissolveram-se 32 mg de óleo de coco em 250 µl de piridina (Sigma-Aldrich p.a.), adicionando-se de seguida 250 µl *N,O*-bistrimetilsililtrifluoroacetamida (BSTFA) e 50 µl de trimetilclorosilano (TMCS) (Sigma-Aldrich). A mistura foi agitada no vortex e colocada num banho de óleo a 70°C durante 30 minutos. A esta solução adicionaram-se 250 µl de uma solução do padrão interno usado (14.7 mg de tetracosano em 5 ml de piridina). Depois de arrefecida a amostra foi injectada em duplicado no GC-MS.

5.2.1.3 - Amostras de biodiesel

Para se determinar a composição das amostras de biodiesel, colocaram-se num tubo de sovyrel 10 µl de amostra e adicionou-se 1 ml de diclorometano (Fluka p.a.), e de seguida procedeu-se a análise em duplicado por GC-MS.

5.2.1.4 - Ceras parafínicas

Foram preparadas diferentes amostras de ceras parafínicas em solução de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$ (1:1), (solventes da Sigma-Aldrich p.a.). As amostras foram analisadas e injectadas em duplicado no GC-MS.

5.2.1.5 - Padrão ASTM D5442

Foi preparada uma solução de 30 mg do padrão ASTM D5442 em 30 ml de $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CS}_2$ (1:1). A solução foi analisada e injectada em duplicado no GC-FID.

5.2.2 - Caracterização

5.2.2.1 - GC-MS dos óleos e gorduras transesterificadas

O GC-MS utilizado foi um Trace Gas Chromatograph 2000, equipado com um espectrómetro de massa Finnigan Trace MS com ionização por impacto electrónico (energia de 70 eV), usando hélio como gás de arraste com um fluxo de 0.9 ml/min e uma coluna capilar DB-1 da J&W com 30 m de comprimento, 0.32 mm de diâmetro interno e 0.25 µm de espessura de filme).

Foi utilizado o seguinte programa de temperaturas: temperatura inicial do forno de 80°C (5 min), rampa 4°C/min até aos 280°C durante 20 minutos. A temperatura do injector e do detector foi mantida a 250°C. A injeção foi de 1 µL efectuada em modo

split; com uma razão de split de 1:20, e em modo de varrimento contínuo (modo SCAN) num intervalo m/z de 33 a 808 u.m.a.

5.2.2.2 - GC-MS do óleo de coco

O GC-MS utilizado foi um Trace Gas Chromatograph 2000, equipado com um espectrómetro de massa Finnigan Trace MS com ionização por impacto electrónico (energia de 70 eV), usando hélio como gás de arraste com um fluxo de 0.9 ml/min e uma coluna capilar DB-1 da J&W com 15 m de comprimento, 0.32 mm de diâmetro interno e 0.25 µm de espessura de filme).

Foi utilizado o seguinte programa de temperaturas: temperatura inicial do forno de 80°C (5 min), rampa 10°C/min até aos 330°C durante 20 minutos. A temperatura do injector e do detector foi mantida a 250°C. A injeção foi de 1 µL efectuada em modo split; com uma razão de split de 1:20, e em modo de varrimento contínuo (modo SCAN) num intervalo m/z de 33 a 808 u.m.a.

Os triglicerídeos da amostra foram identificados pela análise de cada um dos espectros de massa e os diglicerídeos foram identificados como derivados do trimetilsililo (TMS). E foram quantificados utilizando o método do padrão interno, sendo o resultado a média aritmética de duas injeções.

5.2.2.3 - DSC dos óleos e gorduras vegetais

As análises de calorimetria de varrimento diferencial (DSC) foram realizadas numa termobalança Shimadzu TGA-50 em cadinho de alumínio, num intervalo de temperaturas 10 a 100°C, em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de 2°C/min, utilizando cerca de 10 mg de amostra.

5.2.2.4 - GC-MS das amostras de biodiesel

O equipamento e o programa de temperaturas utilizado foram descritos em 2.2.1.

Os compostos das amostras de biodiesel foram identificados como ésteres metílicos dos ácidos gordos por comparação do espectro de massa com os espectros da base de dados do GC-MS.

Os ésteres metílicos dos ácidos gordos foram quantificados em percentagem de área sendo o resultado a média aritmética de duas injeções.

5.2.2.5 - GC-MS das ceras parafínicas

O equipamento para a análise das ceras parafínicas foi o descrito em 2.2.1 e o programa de temperaturas da coluna foi o seguinte: temperatura inicial do forno de 50°C (5 min), rampa de 10°C/min até aos 300°C, constante durante 15 minutos. A temperatura do injectador e do detector foi mantida a 250°C. O volume injectado foi de 1 µL efectuada em modo split, com uma razão de split de 1:20. e em modo de varrimento contínuo (modo SCAN) num intervalo m/z de 33 a 808 u.m.a.

Cada um dos n-alcanos presentes nas amostras de ceras parafínicas foram quantificados em percentagem de área, sendo o resultado a média aritmética das duas injeções.

5.2.2.6 - GC-FID do padrão ASTM D5442

O GC utilizado foi um Varian 3800 com detector FID, usando hélio como gás de arraste com um fluxo de 2.2 ml/min e uma coluna capilar HT-5 (AQ) com 12m de comprimento, 0.32 mm de diâmetro interno e 0.1 µm de espessura de filme.

Para a análise do padrão ASTM D5442 o programa de temperaturas da coluna foi o seguinte: temperatura inicial do forno de 50°C, rampa de 10°C/min até 400°C, constante durante 5 minutos. A temperatura do injectador e do detector foi mantida a 380 e 420°C, respectivamente. A injeção das amostras foi “on-column”, o volume de solução padrão injectada foi 0.5 µl.

Para a análise quantitativa dos compostos presentes no padrão utiliza-se o método de factores de resposta.

Capítulo VI - Resultados e discussão

6.1 - Análise dos óleos vegetais transesterificados

Analizadas as diferentes amostras de óleos e gorduras vegetais utilizando-se os métodos anteriormente descritos, identificaram-se e quantificaram-se os ésteres metílicos dos ácidos gordos obtidos por transesterificação. Na Tabela 18 apresenta-se (expressa em percentagem) a composição das diferentes amostras estudadas.

Por transesterificação, das amostras de óleos e gorduras vegetais, obtiveram-se novos óleos, cujos principais constituintes são, em geral, os ésteres metílicos do ácido palmítico e do ácido esteárico, com uma ou duas insaturações (ácidos oleico e linoleico), em percentagens variáveis.

Os ésteres metílicos saturados com mais de cinco carbonos, ao serem bombardeados com electrões de energia elevada dão origem a fragmentos do tipo iões alquilo e iões contendo oxigénio da função éster. O ião alquilo resulta da quebra da cadeia e o ião da função éster dá origem ao pico mais proeminente do espectro, que corresponde ao rearranjo de McLafferty. De entre estes podem-se incluir o ião molecular $[M]^+$ o ião acilo $[RCO]^+$ e o pico de $m/z = 74$, característico da maioria dos ésteres metílicos, além da série característica de perda de grupos CH_2 de um modo geral, a fragmentação dos ésteres metílicos têm um pico do ião molecular pouco intenso, mas em muitos casos são detectados. Em comparação com o pico base, a intensidade do pico do ião molecular tende a aumentar com o aumento do tamanho da cadeia. O ião molecular tem um número impar de electrões e uma massa molecular par [174]. A abundância do ião molecular aumenta com o aumento do tamanho da cadeia linear do ácido gordo [175].

No espectro de massa do hexadecanoato de metilo são representados os fragmentos característicos destes compostos (Figura 15). Um ião pouco abundante é o **[M-31]**, aparece devido à clivagem homolítica da ligação metoxi, originando um ião acilo $[M-CH_3O^\bullet]$. O ião mais abundante no espectro de massa ($m/z=74$) resulta do rearranjo de McLafferty, no qual ocorre transferência γ -H para o oxigênio do grupo carbonilo através de um estado de transição cíclico e quebra de ligação C2-C3, originando uma óleofina e um ião de $m/z=74$ (como mostra a Figura 16).

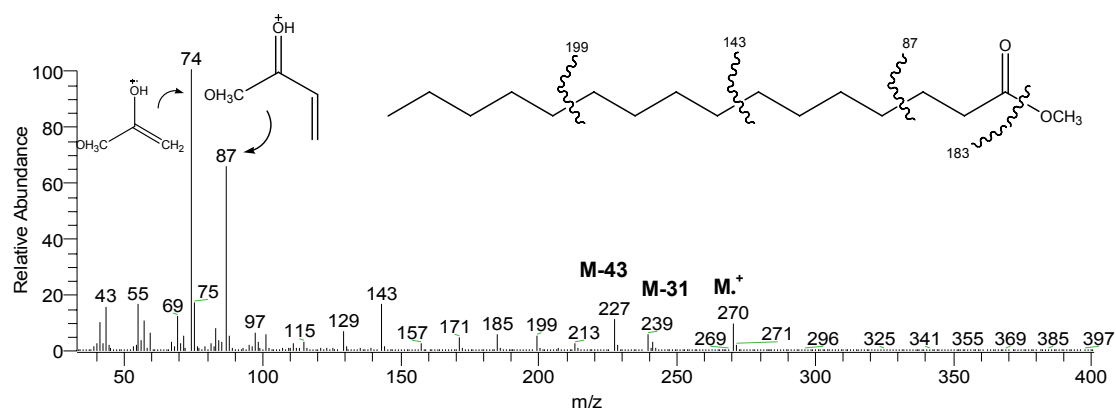


Figura 15. Espectro de massa do hexadecanoato de metilo, $M_w = 270$.

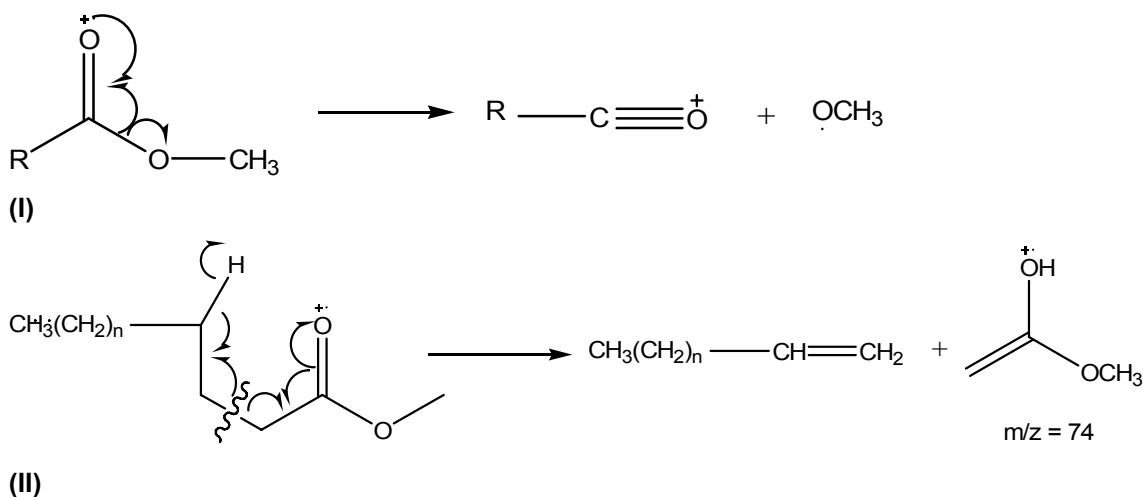


Figura 16. (I) formação do ião acilo e (II) formação do pico base $m/z = 74$ pelo rearranjo de McLafferty.

Outro ião abundante neste espectro é o $m/z=87$ que surge devido à transferência do hidrogénio do C2 para o C6 seguido da clivagem da ligação C3-C4 (Figura 17). O ião de $m/z=87$ faz parte de uma série de iões de menor intensidade de formula

$[\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_n]^+$, observados a $m/z=87$, 101, 115, 129, 143, 157, 171, 185, 199, etc., cuja a origem é semelhante à descrita para o $m/z=87$. Um outro ião é observado devido à perda de 43 u.m.a do ião molecular **[M-43]**. Este ião aparece devido a um mecanismo complexo de rearranjo particularmente devido à perda do radical propilo dos átomos de carbonos terminais da cadeia alquílica do éster metílico do ácido gordo.

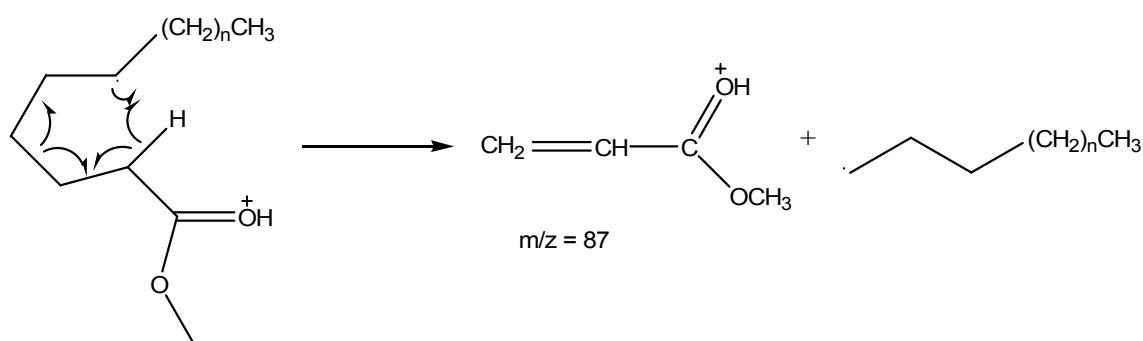


Figura 17. Formação do fragmento $m/z = 87$.

Da transesterificação do óleo de coco refinado e virgem resultaram óleos com composições muito semelhantes entre si, mas totalmente diferentes dos restantes, dado que são constituídos maioritariamente por ácidos gordos de cadeia mais curta, sendo o componente maioritário o éster metílico do ácido dodecanóico.

Não foi possível detectar a presença do éster metílico do ácido linolénico nas amostras dos óleos de soja e colza, como descrito na literatura.

As composições obtidas para cada um dos ésteres metílicos de ácidos gordos nos vários óleos e gorduras analisados encontram-se de uma maneira geral dentro dos intervalos referidos na literatura ou muito próximos deste.

Tabela 18. Percentagens de ácidos gordos, identificados como ésteres metílicos dos triglicerídeos dos óleos vegetais obtidos por transesterificação.

Ácidos Gordos	Óleo de mamona %	Óleo de rícino %	Literatura [12, 90-92, 102] %	Manteiga de kpangnan %	Literatura [114, 115] %	Manteiga de karité %	Literatura [111, 116] %	Manteiga de cacau %	Literatura [111, 132, 133] %
C16:1					0.20				
C16:0		0.1	0.8 - 1.3	1.2	3.10	5.3	3 - 9	19.6	20.0 - 30.0
C18:2	5.8	0.6	2.9 - 4.2	0.2	0.40	6.9	2 - 9	1.0	1.0 - 4.0
C18:1	4.1	5.8	2.5 - 4.0	58.4	50.50	49.4	38 - 50	26.2	37.0 - 41.0
C18:0	1.3	2.3	0.9 - 1.3	40.8	45.50	38.3	34 - 45	38.4	34.0 - 35.5
Ac.ricinoleico	88.8	91.1	87.4 - 90.4						

Ácidos Gordos	Óleo de coco %	Óleo de coco virgem %	Literatura [112, 117, 122, 134-136] %	Óleo de palma %		Literatura [111, 120, 137-139] %	Óleo de soja %	Literatura [111, 140]	Óleo de colza %	Literatura [141, 142] %	Óleo de girassol %	Literatura [117, 128] %
				Fluka	Sovena							
C8:0			5 - 9									
C10:0	5.3	3.9	6 - 11									
C12:0	48.5	57.0	42 - 52			0 - 0.4		≤0.1				
C14:0	21.7	26.1	13 - 20	0.8	0.8	0.5 - 2.0		≤0.2		0 - 2		0.1
C16:1				0.1	0.3	0 - 0.6		0 - 0.2				0.1
C16:0	11.5	7.3	8 - 14	40.1	36.3	32.0 - 45.0	11.2	9.9 - 12.2	6.2	1.0 - 5.0	7.2	3 - 9
C18:3						0 - 0.3		5 - 10		8.5 - 9.3		<1.0
C18:2	0.6	0.1	1.5 - 2.5	7.3	12.0	6.5 - 12.0	58.8	49.7 - 58.0	18.3	20.0 - 21.3	68.4	48 - 74
C18:1	9.5	4.8	3 - 12	50.9	45.9	38.0 - 52.0	24.2	17.7 - 26.0	73.4	59.7 - 63.0	25.0	14 - 40
C18:0					4.7	2.0 - 7.0	5.2	3.0 - 5.4	1.9	0 - 3.0	4.7	1 - 7
C20:1								0.1 - 0.3				0.1
C20:0							0.6	0.2 - 0.5	0.3	0 - 1	0.6	0.7
C22:0								0.3 - 0.7		0 - 1		
C24:0								≤0.4				

Nos cromatogramas das amostras transesterificadas com exceção dos óleos de coco virgem, palma e soja, observou-se também a presença de esteróis (stigmasterol e sitosterol). Na amostra de manteiga de karité foi ainda possível identificar o álcool triterpênico, α -amirina. A percentagem de esteróis na amostra de óleo de colza é de 0.86%, este valor está próximo do intervalo 0.70 - 0.81% definido por Plank e Lorbeer [176].

6.2 - Análise da composição do óleo de coco

A amostra de óleo de coco derivatizada foi analisada por GC-MS sem transesterificação e obteve-se o seguinte cromatograma:

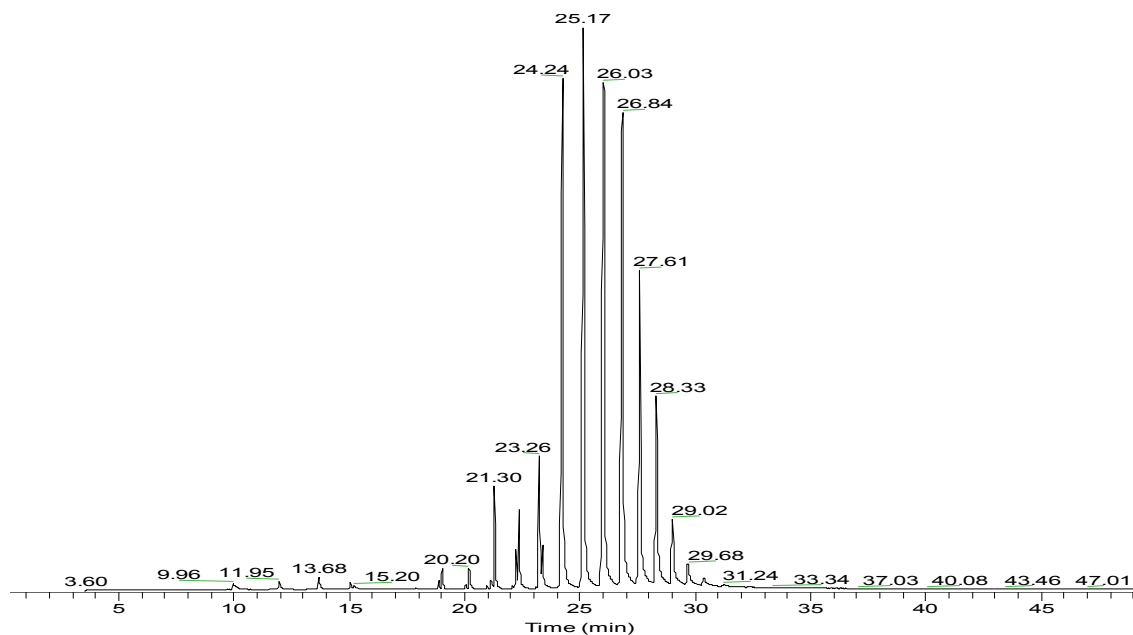


Figura 18. Cromatograma do óleo de coco analisado por GC-MS.

O cromatograma mostra uma clara separação de um conjunto de glicerídeos presentes na amostra de óleo de coco. Os picos cromatográficos foram identificados utilizando a base de dados do espectrômetro de massa (REPLIB, MAINLIB e WILEY6) e informação da literatura [177, 178], verificando-se a presença de triglicerídeos e diglicerídeos na amostra. O cromatograma é constituído por quatro picos correspondentes a diglicerídeos (T_r = 19.04, 21.30, 22.36 e 23.36 min) e por dez picos que correspondem a uma série homóloga de triglicerídeos de C_{31} a C_{49} .

Os diglicerídeos na forma de derivados de TMS foram identificados com base nos seus fragmentos característicos [177]. O espectro de massa dos derivados TMS de diglicerídeos, caracterizam-se pela presença dos seguintes fragmentos: $[M-15]^+$ que corresponde à perda de um metilo do radical TMS; $[M-R_{1,2}COO]^+$ que resulta da perda aleatória de um dos dois grupos acilo; os iões acílicos $[R_{1,2}CO]^+$ que aparecem com elevada abundância relativa; e o fragmento $[R_{1,2}CO+74]^+$ que se deve a um ião cuja estrutura retém 6 átomos de hidrogénio do TMS (Figura 19).

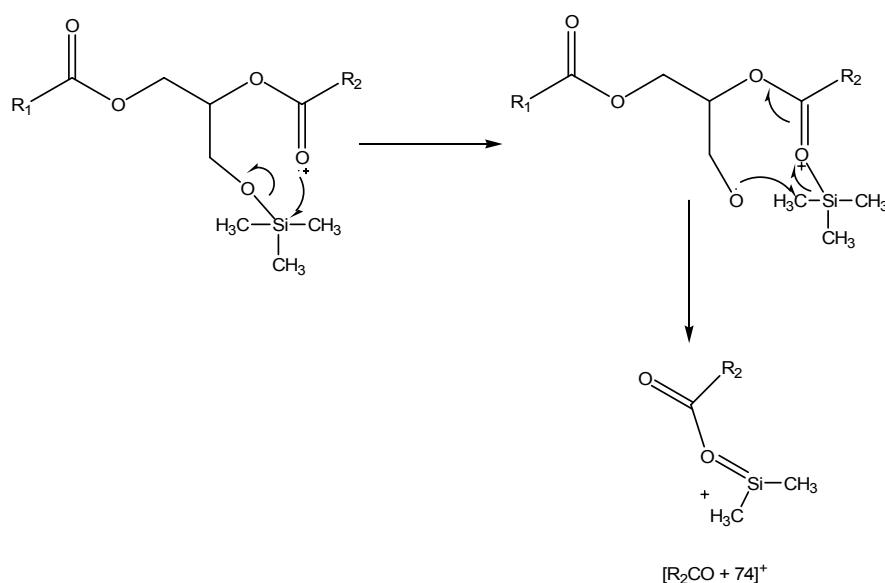


Figura 19. Formação do ião $[R_2CO+74]^+$ num diglicerídeo.

Os diglicerídeos apresentam dois isómeros neste caso, o 1,2 - e 1,3 - diglicerídeo que na forma de derivados de TMS, são distinguidos, no caso dos derivados 1,3, pela presença de um sinal intenso correspondente ao ião $[M-R_{1,3}COOCH_2]^+$ resultante da clivagem α , entre C1-C2 ou C2-C3.

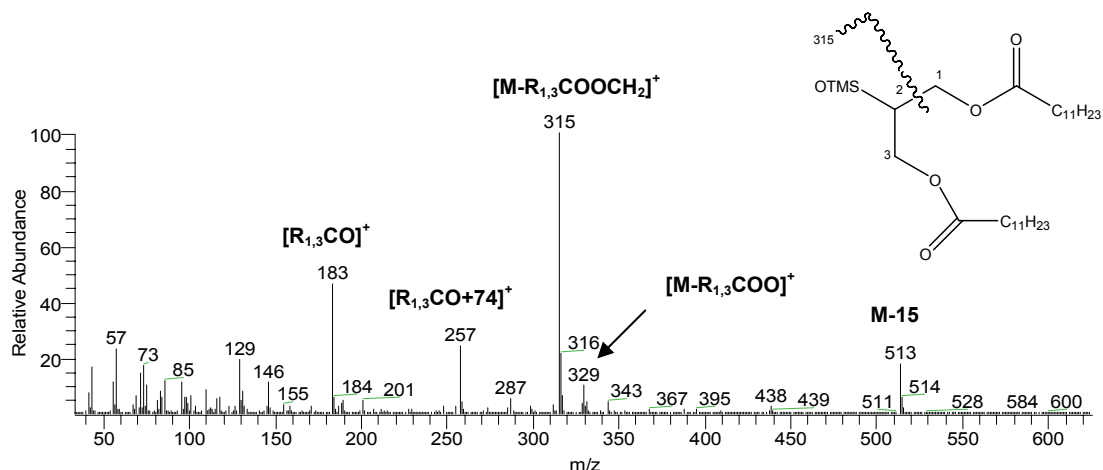


Figura 20. Espectro de massa do derivado TMS da 1,3-dilauroitina, com $Tr = 21.30$ min, para $R_1 = R_3 = C_{11}H_{23}$ e $Mw = 528$.

Na Figura 20 apresenta-se o espectro de massa do derivado de TMS da 1,3-dilauroitina, mais abundante na amostra de óleo de coco ($Tr = 21.30$ min), e os respectivos fragmentos característicos. O ião $[M-15]^+$ é observado a $m/z = 513$; os iões $[M-R_{1,3}COO]^+$ que aparecem a $m/z = 329$; os iões $[R_{1,3}CO]^+$ são observados a $m/z = 183$; os iões $[R_{1,3}CO+74]^+$ aparecem a $m/z = 257$; e observa-se a presença dos iões abundantes $[M-R_{1,3}COOCH_2]^+$ que aparecem a $m/z = 315$ e ainda o pico $m/z = 146$. Concluímos que os dois grupos acilos, correspondente neste caso a $[C_{11}H_{23}O]^+$ e encontram-se nas posições -1 e -3, ou seja, trata-se do 1,3-didodecanoato de metilo na forma de derivado de TMS.

No caso dos triglicerídeos, o espectro de massa caracteriza-se pelos seguintes fragmentos: $[M-R_nCOO]^+$ que corresponde à perda do radical carboxílico de cada ácido gordo do triglicerídeo; $[R_nCO]^+$ um ião acilo resultante de um processo de clivagem α ; $[R_nCO+74]^+$ é diferente do descrito para os diglicerídeos, o ião corresponde à soma de 74 u.m.a ao ião acilo, ou seja, resulta da decomposição do ião $[M-R_nCOO]^+$ e eliminação de $R_nC=C=O$ do outro grupo acilo (Figura 21); a série de iões $[R_nCO+128]^+$ é originada por um par de electrões de cada um dos iões $[M-R_nCOOH]^+$ através da clivagem homolítica da cadeia alquílica.

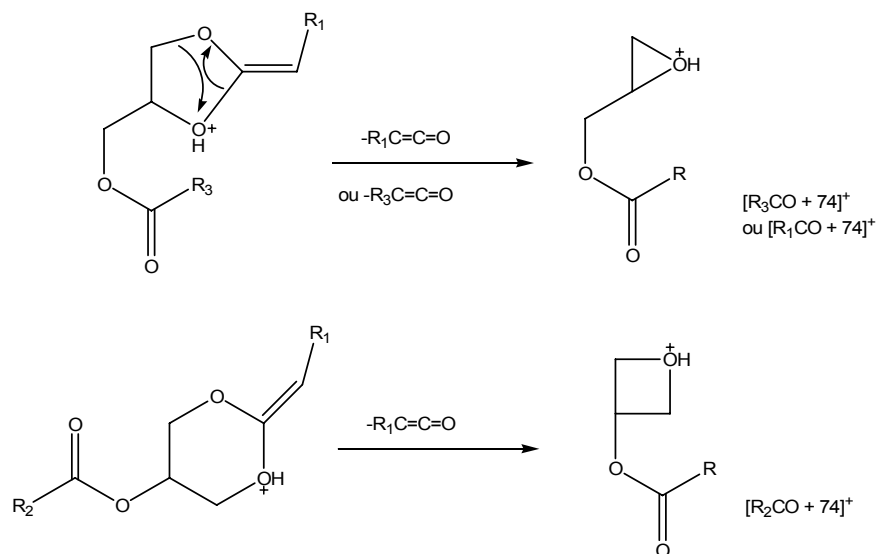


Figura 21. Formação do fragmento $[R_n\text{CO} + 74]^+$ num triglicerídeo.

A Figura 22 apresenta o espectro de massa do pico a $T_r = 24.19$ min (que corresponde a um triglicerídeo de massa molecular 582), onde se indicam os fragmentos característicos.

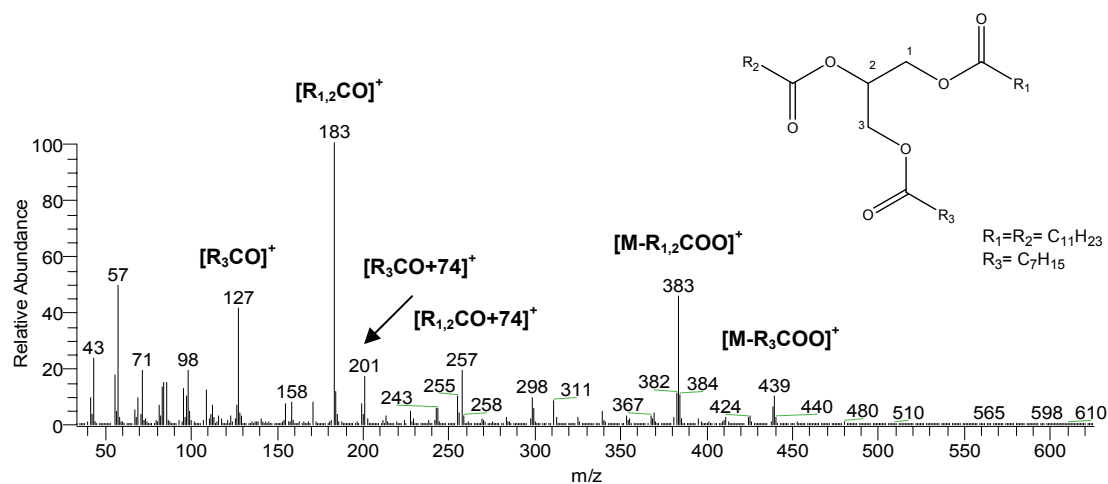


Figura 22. Espectro de massa do triglicerídeo $\text{C}_{35}\text{H}_{66}\text{O}_6$ com $M_w = 582$ presente na amostra de óleo de coco.

Relativamente aos restantes picos do cromatograma do óleo de coco (Figura 18) verificou-se que na generalidade detectaram-se fragmentos correspondentes a $[M-R_n\text{COO}]^+$ correspondentes a três ou mais cadeias carbonadas diferentes, que sugere a co-eluição de dois ou mais triglicerídeos com a mesma massa molecular. Como exemplo,

apresenta-se o espectro de massa do pico com Tr a 27.55 min (Figura 23), onde se observam fragmentos correspondentes aos iões $[M-R_n\text{COO}]^+$ com $m/z = 495$, 467 e 439 e que evidenciam a co-eluição no pico, de dois triglicerídeos que possuem na sua estrutura radicais acílicos 12, 14 e 16 átomos de carbono respectivamente. Assim podemos deduzir que a composição dos ácidos gordos do triglicerídeo com C40 são C12-C12-C16 e C12-C14-C14.

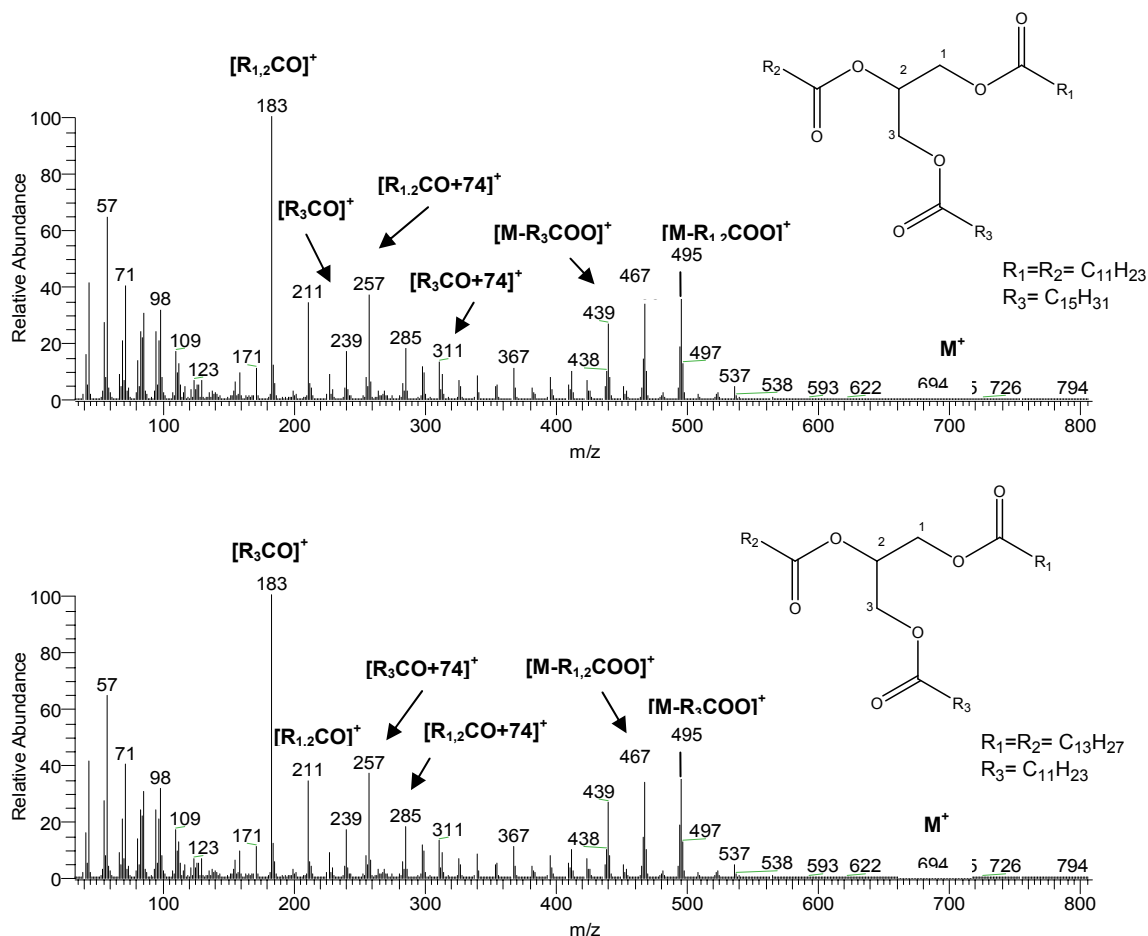


Figura 23. Espectro de massa de dois triglicerídeos com Mw = 694.

Depois de identificadas todas as possibilidades de composição dos triglicerídeos da amostra de óleo de coco, foi possível escrever as várias fórmulas moleculares. A partir da área de cada um dos picos do cromatograma determinou-se a percentagem de cada um dos triglicerídeos, os resultados são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Glicerídeos presentes na amostra de óleo de coco e a sua percentagem para os respectivos tempos de retenção (Tr) e massa molecular (Mw).

Tr/min	Fórmula molecular	Massa molecular MW	Glicerídeos	%
19.04	C ₂₆ H ₅₂ O ₅ Si	472	C8-C12-OTMS	0.4
21.30	C ₃₀ H ₆₀ O ₅ Si	528	C12-C12-OTMS	1.6
22.22	C ₃₁ H ₅₈ O ₆	526	C8-C8-C12 C8-C10-C10	0.5
22.36	C ₃₂ H ₆₄ O ₅ Si	556	C12-C14-OTMS	1.0
23.21	C ₃₃ H ₆₂ O ₆	554	C8-C10-C12 C10-C10-C10	3.0
23.36	C ₃₄ H ₆₈ O ₅ Si	584	C12-C16-OTMS	0.5
24.19	C ₃₅ H ₆₆ O ₆	582	C8-C12-C12	16.9
25.11	C ₃₇ H ₇₀ O ₆	610	C8-C12-C14 C10-C12-C12 C10-C10-C14	20.3
25.97	C ₃₉ H ₇₄ O ₆	638	C12-C12-C12 C10-C12-C14	21.5
26.78	C ₄₁ H ₇₈ O ₆	666	C12-C12-C14 C10-C14-C14 C10-C12-C16	17.0
27.55	C ₄₃ H ₈₂ O ₆	694	C12-C12-C16 C12-C14-C14	9.1
28.30	C ₄₅ H ₈₆ O ₆	722	C14-C14-C14 C12-C14-C16 C12-C12-C18	5.2
29.00	C ₄₇ H ₉₀ O ₆	750	C12-C14-C18 C12-C16-C16 C14-C14-C16	2.1
29.66	C ₄₉ H ₉₄ O ₆	778	C12-C16-C18	0.7

Comparando as percentagens obtidas para cada um dos triglicerídeos presentes na amostra de óleo de coco com a informação disponível na literatura, os resultados obtidos não diferem significativamente.

6.3 - Análise calorimétrica de óleos e gorduras vegetais

As curvas de DSC das amostras dos óleos e gorduras vegetais sólidas à temperatura ambiente estão representadas na Figura 24. A amostra de óleo de coco virgem e a manteiga de kpangnan apresentam três picos, os dois primeiros picos são mal definidos, devem-se provavelmente ao aparecimento de novas estruturas cristalinas (devido ao polimorfismo dos triglicerídeos que constituem estes óleos) e o terceiro corresponde à fusão.

Todas as outras amostras apresentam apenas um pico exotérmico, que corresponde à fusão, sendo que os picos das amostras de óleo de coco e palma são muito pequenos a baixas velocidades de varrimento. Ao que corresponde uma baixa entalpia de fusão (-8.72 e -6.18 J/g, respectivamente).

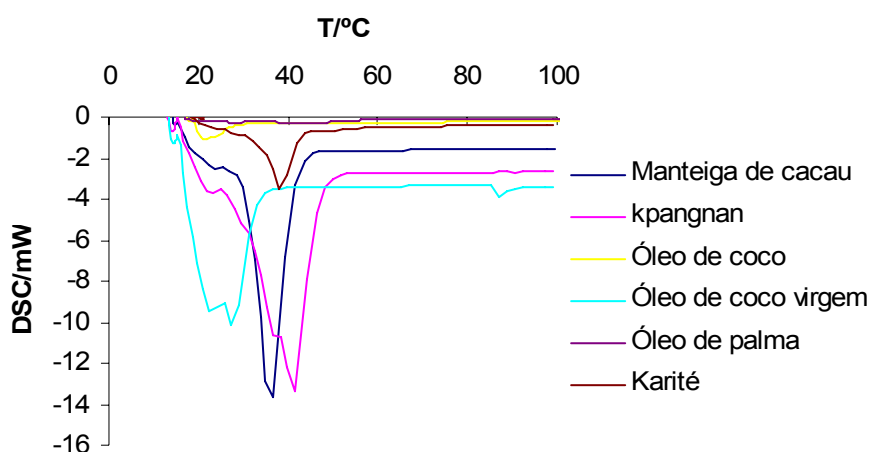


Figura 24. Curvas de DSC das amostras de óleos e gorduras.

A entalpia de fusão de cada um dos óleos e gorduras vegetais analisados corresponde à área do respectivo pico, os resultados são apresentados na Tabela 20, assim como as respectivas temperaturas de fusão. Os resultados obtidos indicam a possibilidade de as manteigas de cacau e kpangnan, assim como o óleo de coco virgem, serem usados como materiais de mudança de fase atendendo à sua elevada entalpia de fusão específica.

Tabela 20. Temperatura e entalpia de fusão dos óleos e gorduras vegetais.

Óleos e gorduras vegetais	Temperatura de fusão (°C)	Entalpia de fusão (J/g)
Manteiga de cacau	35.94	-110.0
Óleo de coco	21.26	-8.72
Óleo de coco virgem	27.73	-59.28
Manteiga de Karité	38.50	-39.33
Óleo de palma	43.70	-6.18
Manteiga de kpangnan	41.07	-88.70

6.4 - Identificação dos ácidos gordos nas amostras de biodiesel

As amostras dos biodíeseis foram analisadas utilizando a metodologia previamente descrita. Na Tabela 21 apresentam-se os resultados obtidos discutindo-se a sua relação com as composições dos óleos que lhe deram origem.

Os biodíeseis Iberol A e B diferenciam-se por apresentarem diferentes percentagens de óleo de soja e de óleo de palma na sua composição 75:25 % e 50:50 %, respectivamente. Das análises feitas previamente aos óleos de soja e palma, podemos verificar que estes óleos são constituídos principalmente por ésteres metílicos dos ácidos palmítico, oleico e linoleico (Tabela 18). Assim, é de esperar que as amostras de biodiesel Iberol A e B sejam constituídas essencialmente por estes ésteres metílicos. Da análise do Iberol A verificámos que este é constituído essencialmente por cerca de 60 % do éster metílico do ácido linoleico e 38 % do éster metílico de ácido oleico (Tabela 21). Enquanto que a amostra de Iberol B, como consequência da diminuição da percentagem de óleo de soja e aumento da de óleo de palma, a percentagem de éster metílico do ácido palmítico é maior, tal como a de éster metílico do ácido oleico (com cerca de 20 % mais) enquanto que o teor de éster metílico do ácido linoleico é menor (em cerca de 30 %). Conhecidas as composições dos óleos de soja e palma seria de esperar que o Iberol A tivesse maior percentagem dos ésteres metílicos dos ácidos palmítico e linoleico, e que o Iberol B tivesse também maior percentagem dos ésteres metílicos dos ácidos palmítico e oleico.

Tabela 21. Percentagem em área de cada um dos ésteres metílicos dos ácidos gordos nas amostras de biodiesel.

Ésteres metílicos dos ácidos gordos	Iberol A %	Iberol B %	Mythen %	Torrejana %	Mamona %
C16:0	1.9	10.9	9.8		
C18:2	60.3	32.6	2.2	13.75	
C18:1	37.8	56.3	87.4	86.19	
C18:0		0.3	0.1		
Ac. ricinoleico					99.3

O biodiesel Mythen resultou da metanólise de óleo de palma e este é constituído por uma grande percentagem do éster metílico do ácido oleico (cerca de 87 %) e apenas uma pequena fracção de ácido linoleico, sendo o restante éster metílico do ácido palmítico (cerca de 10 %). Estes resultados são muito diferentes dos encontrados na literatura e dos obtidos pela transesterificação do óleo de palma (Tabela 18). Seria de esperar uma menor percentagem do éster metílico do ácido oleico (entre os 38.0 e os 52.0 %), e por outro lado, seria de esperar uma menor percentagem dos ésteres metílicos dos ácidos linoleico e palmítico (6.5 - 12.0 % e 32.0 - 45.0 %, respectivamente).

O biodiesel Torrejana resultou da transesterificação de mais de 80 % de óleo de colza, tem na sua composição apenas ésteres metílicos dos ácidos oleico e linoleico, cerca de 86 % e 14 %, respectivamente (Tabela 21). Estes dois ésteres são os principais constituintes do óleo de colza transesterificado (Tabela 18), no entanto, as percentagens obtidas na transesterificação do óleo de colza e os obtidos na literatura são diferentes. Seria de esperar que a amostra Torrejana tivesse uma percentagem menor do éster metílico do ácido oleico e maior do éster metílico do ácido linoleico.

No biodiesel de Mamona identificou-se apenas éster metílico do ácido ricinoleico. Na transesterificação dos óleos de mamona e de rícino este éster também é o principal constituinte e também apresenta uma elevada percentagem dentro ou muito próximo do intervalo obtido na literatura (87.4 - 90.4 %).

6.5 - Identificação e quantificação de ceras parafínicas

Extraíram-se ceras parafínicas de crudes de diferentes origens utilizando-se dois métodos diferentes, n e v, que se distinguem pela forma como é feita a purificação das ceras após a sua precipitação. A análise foi feita em GC-MS utilizando-se a metodologia previamente descrita. Abaixo apresentam-se os resultados obtidos da composição das ceras estudadas.

Os compostos identificados por comparação com a base dados do GC-MS e a quantificação das amostras de ceras parafínicas, encontram-se na Tabela 22. Podemos verificar que a mesma amostra extraída pelos métodos n e v originam resultados diferentes.

Tabela 22. Percentagens em área dos n-alcenos presentes em amostras de ceras parafínicas.

n-alcenos	TPAP013_v	TPAP021_n	TPAP021_v	Sarir_n	Sarir_v	Zafiro_n	Zafiro_v	Escravos_n	Escravos_v	Vasconia_n	Vasconia_v
C11	0.36										
C12	0.32										
C13	0.19										
C14	1.01		0.45								
C15	0.85		1.41	0.44	1.16				0.96		0.24
C16	2.00	0.39	1.88	0.64	2.58	1.04	0.66	0.91	1.22		0.56
C17	3.59	2.41	2.77	1.57	5.75	2.78	1.51	2.03	4.70	0.90	0.87
C18	5.52	4.16	2.71	2.85	5.59	2.69	0.63	1.66	4.35	1.52	1.21
C19	4.09	2.84	2.70	4.07	2.93	1.52	1.64	4.18	1.90	0.93	0.99
C20	3.17	2.24	3.08	6.80	2.31	2.73	1.93	7.30	2.21	2.10	1.44
C21	3.50	2.28	4.06	8.49	2.91	4.24	2.46	10.14	3.81	3.80	2.54
C22	4.74	3.87	5.88	9.09	3.94	6.61	3.64	11.65	6.23	5.91	3.99
C23	6.60	6.03	7.60	9.12	5.03	7.96	4.27	11.12	8.27	7.92	5.68
C24	7.74	8.73	8.89	8.19	5.78	9.00	5.48	10.88	9.40	8.75	7.27
C25	9.02	11.12	8.66	8.16	6.53	9.19	7.47	9.51	9.91	9.19	8.17
C26	8.64	10.20	8.29	6.79	6.30	8.20	9.02	8.46	9.59	8.83	8.62
C27	8.37	9.89	7.90	6.15	6.23	7.59	9.03	8.64	9.29	8.83	9.03
C28	7.70	6.75	7.31	4.96	7.23	6.62	9.36	5.45	7.95	6.51	8.67
C29	6.77	7.59	6.43	4.66	7.27	6.56	8.76	3.67	7.09	7.90	8.52
C30	5.29	5.95	5.49	3.69	5.49	5.00	8.80	2.80	5.11	6.09	6.97
C31	4.07	4.73	4.43	3.21	5.23	5.27	7.32	1.66	4.08	5.55	6.19
C32	2.58	3.28	3.37	2.47	3.76	3.47	6.81	1.16	2.57	3.96	4.75
C33	1.89	2.50	2.72	1.97	3.66	3.41	3.99	0.58	1.68	3.37	4.18
C34	1.17	1.29	1.40	1.42	2.17	1.78	2.82	0.42	0.80	1.96	2.37
C35	0.86	0.95	1.01	1.20	1.94	1.46	1.78			1.44	1.93
C36	0.78	0.58	0.61	0.86	1.35	0.79	1.20			1.11	1.22
C37	0.59	0.56	0.49	0.73	1.42	0.77	0.65			1.01	1.10
C38	0.45	0.46	0.39	0.66	1.22	0.72	0.63			0.76	0.86
C39	0.42			0.62	0.98	0.50	0.59				0.75
C40	0.34			0.52	0.91	0.44	0.40				0.72
C41	0.27			0.49	0.73	0.29					0.60
C42											0.59

Todas as amostras apresentam dois picos característicos, ao lado dos picos do heptadecano e do octadecano, referentes ao pristano e ao fitano, como mostra a ampliação da Figura 25 que permitem fazer a identificação dos diferentes picos dos n-alcanos no cromatograma.

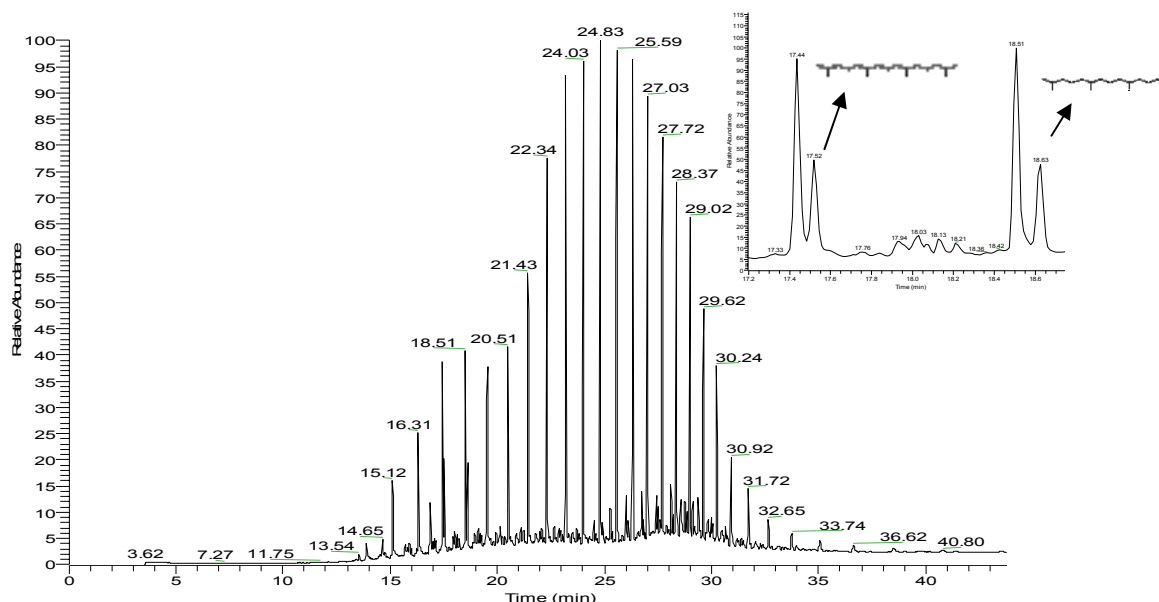


Figura 25. Cromatograma da amostra escravos_v e ampliação do pico com $Tr = 17.51$ min pristano ($C_{19}H_{38}$) e do pico com $Tr = 18.61$ min fitano ($C_{17}H_{34}$).

Além dos n-alcanos, nas amostras zafiro_v e TPAP0021_v identificou-se a presença de um mesmo biomarcador (Figura 26), resultante da degradação da matéria orgânica fóssil, da “família” dos norhopanos, (terpenóides cíclicos) [179]. Este biomarcador de elevada abundância relativa com $m/z=191$ aparece nos tempos de retenção $Tr = 28.54$ e 29.10 min.

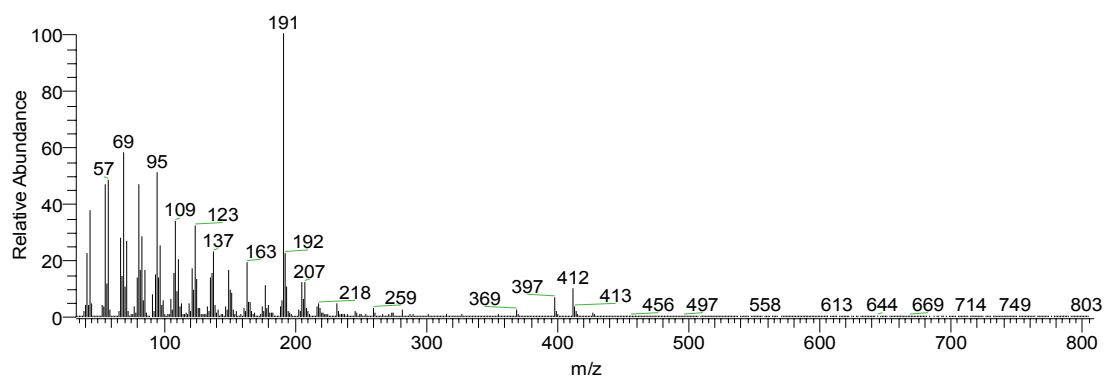


Figura 26. Espectro de massa do biomarcador da “família” dos norhopanos com $m/z = 191$.

6.6 - Análise do padrão ASTM D5442

Para verificar a possibilidade de quantificar com rigor misturas de n-alcanos no GC-FID, utilizou-se um padrão constituído por uma mistura de n-alcanos entre o C16 e o C44, uma vez que o detector de ionização de chama (FID) tem uma resposta idêntica para todos os grupos radicalares dos hidrocarbonetos saturados, ajustou-se o programa de temperaturas e outras condições operativas do cromatografo de forma a conseguir que os factores de resposta mássica dos alcanos fossem iguais e independentes da massa molar.

Na Figura 27 é apresentado um cromatograma do padrão ASTM D5442 utilizando a programação de temperatura descrita no capítulo anterior. Os picos foram integrados utilizando o software do cromatografo.

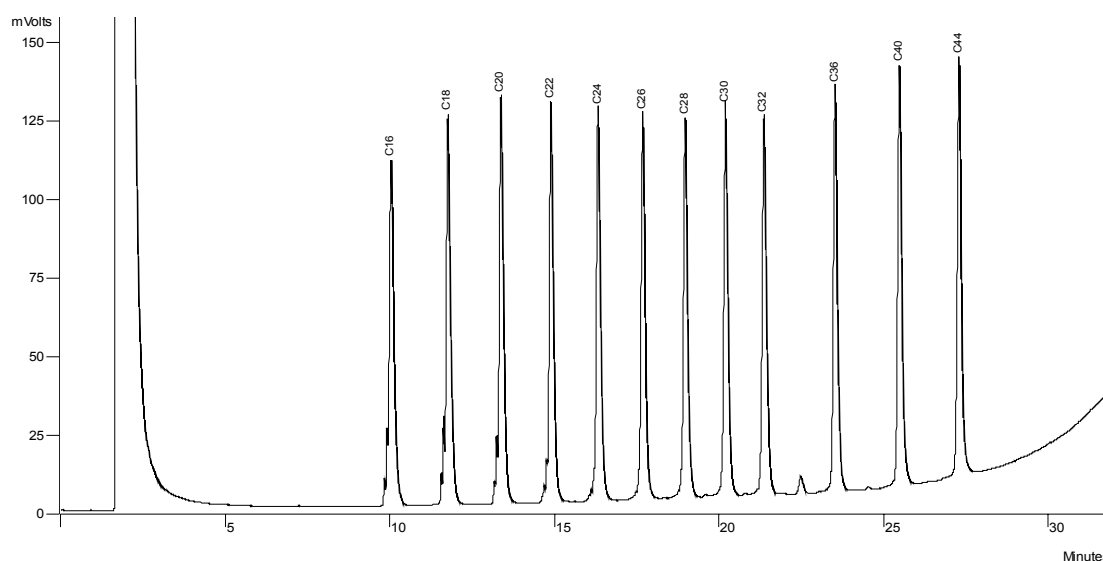


Figura 27. Cromatograma do padrão ASTM D5442.

O cálculo dos factores de resposta mássica (FR) para os n-alcanos presentes na amostra é relativo ao eicosano (C20), segundo a equação (1):

$$FR(C_n) = \frac{S(C_n).m(C_{20})}{S(C_{20}).m(C_n)} \quad (1)$$

Onde, S é a área de integração do pico do hidrocarboneto C_n e m a massa de C_n na solução padrão.

Os resultados dos factores de resposta mássica médios do padrão ASTM D5442, com nível de confiança de 95 %, são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Factores de resposta mássica médios relativos ao eicosano (C20) dos n-alcenos presentes no padrão ASTM D5442.

n-alcenos	FRm
C16	1.050 ± 0.129
C18	1.015 ± 0.048
C20	1
C22	1.009 ± 0.051
C24	1.048 ± 0.318
C26	1.213 ± 0.300
C28	1.054 ± 0.424
C30	1.058 ± 0.433
C32	1.038 ± 0.378
C36	1.074 ± 0.179
C40	1.110 ± 0.484
C44	1.065 ± 0.344

Assim, podemos determinar o teor de n-alcenos de uma qualquer mistura com n-alcenos de C16 a C44 utilizando a seguinte equação:

$$(C_x)\% = \frac{S_{(C_x)} \cdot FR_{(C_x)}}{\sum (S_{(C_n)} \cdot FR_n)} 100 \quad (2)$$

Onde, $\sum (S_{(C_n)} \cdot FR_n)$ é a soma das áreas a multiplicar pelo factor de resposta para todos os picos da mistura, mas podemos assumir que FR é 1 com um erro inferior a 5%.

Capítulo VII - Conclusão

A transesterificação das amostras de óleos e gorduras permitiu a obtenção dos ácidos gordos, estes após análise por GC-MS foram identificados como ésteres metílicos dos ácidos gordos. As amostras de óleos de mamona, rícino, palma, soja, colza e girassol apresentaram uma percentagem de ácidos gordos insaturados superior à dos saturados. Pelo contrário, os óleos de coco virgem, coco e a manteiga de cacau são mais ricos em ácidos gordos saturados. As amostras das manteigas de kpangnan e karité apresentaram uma distribuição equitativa de ácidos gordos saturados e insaturados. A análise das amostras de óleos e gorduras vegetais objectos deste estudo permitiu evidenciar que os óleos de mamona, rícino e as manteigas de kpangnan, karité e cacau são constituídos essencialmente por ésteres metílicos dos ácidos palmítico, esteárico, oleico e linoleico, os dois primeiros apresentam ainda uma percentagem elevada de ácido ricinoleico. As restantes amostras apresentam na sua composição um número superior de ácidos gordos comparativamente às amostras anteriores, para além dos ácidos gordos referidos revelam em baixas percentagens outros ácidos de cadeia mais longa. As amostras de óleo de coco são constituídas essencialmente por ácidos gordos saturados, desde o ácido cáprico ao ácido palmítico, e revelam ainda percentagens diminutas dos ácidos linoleico e linolénico.

Da análise do óleo de coco no GC-MS concluímos que esta amostra é constituída por quatro diglicerídeos e por uma série homóloga de triglicerídeos de C_{31} a C_{49} . Foram assim, identificados e quantificados os diglicerídeos e as misturas de triglicerídeos para cada um dos picos cromatográficos.

A análise por DSC do óleo de coco virgem e das manteigas de cacau, kpangnan e karité, objectos deste estudo, revelou uma entalpia de fusão elevada, o que indicia uma possível utilização como PCM.

As amostras de biodiesel analisadas são muito ricas em ésteres metílicos dos ácidos oleico e linoleico. Mesmo o biodiesel que usa óleo de palma na sua produção apresenta níveis anormalmente baixos de palmitato de metilo, comparando com a composição do óleo de palma, o que indicia que deverá ter sofrido um tratamento para reduzir o teor de saturados presentes no biodiesel. O elevado teor de ésteres de ácidos gordos insaturados, que originam um elevado índice de iodo do combustível, contribui para melhorar o desempenho do biodiesel a baixas temperaturas mas diminui a sua estabilidade oxidativa.

Nas amostras de ceras parafínicas extraídas de crudes, analisadas também no GC-MS, foram identificados hidrocarbonetos do C11 ao C42, estas misturas de ceras poderão também ser utilizadas como PCMs convencionais. Das amostras analisadas a zafiro_V e a TPA0021_V são amostras de crudes biodegradados, uma vez que, apresenta um fragmento intenso de $m/z = 191$ correspondente a um biomarcador da “família” dos norhopanos.

A análise do padrão ASTM D5442 por GC-FID teve uma resposta idêntica para todos os grupos radicalares dos hidrocarbonetos saturados assim, os factores de resposta mássica dos alcanos foram iguais e independentes da massa molar. Sabendo os factores de resposta é possível determinar o teor de n-alcanos de uma qualquer mistura que contenha n-alcanos de C16 a C44, ou seja, desenvolveu-se um método fiável para análise de ceras parafínicas.

Capítulo VIII - Bibliografia

1. Srivastava, A. and R. Prasad, *Triglycerides-based diesel fuels*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2000. **4**(2): p. 111-133.
2. Nakicenovic, Grubler, and Maconald, 1998.
3. Aksoy, H.A., et al., *Utilization prospects of Turkish raisin seed oil as an alternative engine fuel*. Fuel 1990. **69**(5): p. 600-603.
4. Ramos and e. al., *Biodiesel: um projecto de sustentabilidade economica e socio-ambiental para o Brasil*, in *Revista Biotecnologia & Desenvolvimento*. 2003.
5. MacLeana, H.L. and L.B. Laved, *Evaluating automobile fuel/population system technologies*. Prog. Energy Combust Sci., 2003. **29**: p. 1-69.
6. Pinto, A.C., et al., *Biodiesel: an overview*. J. Braz. Chem. Soc, 2005. **16**(6B): p. 1313-1330.
7. Vicente, G., M. Martinez, and J. Aracil, *A Comparative Study of vegetable Oils for Biodiesel Production in Spain*. Energy & Fuel, 2006. **20**: p. 394-398.
8. Dermibas, *Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey*. Energy Convers Manage, 2003. **44**: p. 2093-2109.

9. Gerpan, J.V., *Biodiesel Processing and production*. Fuel Process Tech, 2005. **86**: p. 1097-1107.
10. Knothe, G., *Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters*. Fuel Process Tech, 2005. **86**: p. 1059-1070.
11. Meher, L., D.V. Sagar, and S.N. Naik, *Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2006. **10**: p. 248-268.
12. O'Brien, R.D., *Fats and oils: formulating and processing for applications*. 1998, Lancaster (PA): Technomic Publishing.
13. Langstraat, A., *Characteristics and composition of vegetable oil-bearing materials*. J. Am. Oil Chem. Soc., 1976. **53**(6): p. 242-243.
14. Shay, E.G., *Diesel fuel from vegetable oil: status and opportunities*. Biomass Bioenergy, 1993. **4**(4): p. 227-242.
15. Dorado, M.P., et al., *Energy & Fuel*, 2003. **17**: p. 1560.
16. <http://pt.wikipedia.org>.
17. Encinar, J.M., et al., *Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of Cynara cardunculus L. Oils with Ethanol*. Energy Fuel, 2002. **16**(2): p. 443-450.
18. Nouredini, H., D. Harkey, and V. Medikonduru, *A continous process for the conversion of vegetable oils into methyl esteres of fatty acids*. J. Am. Oil Chem. Soc., 1998. **75**: p. 1775-1783.
19. Freedman, B., R.O. Butterfield, and E.H. Pryde, *Transesterification kinetics of soybean oil*. J. Am. Oil Chem. Soc., 1986. **63**(10): p. 1375-1380.
20. Freedman, B., E.H. Pryde, and T.L. Mounts, *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*. Journal American Oil Chemists Society, 1984. **61**(10): p. 1638.
21. Rocha Filho, G.N., D. Brodzki, and G. DJEGA-MARIADASSOU, *Formation of alkanes, alkycycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils*. Fuel, 1993. **72**(4): p. 543-549.

22. Schwab, A.W., M.O. Bagby, and B. Freedman, *Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils*. Fuel, 1987. **66**: p. 1372.
23. Filip, V., V. Zajic, and J. Smidrkal, Rev. Fr. Corps. Gras., 1992. **39**: p. 91.
24. Mittelbach, M. and P. Tritthard, *Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil*. J. Am. Oil Chem. Soc., 1988. **65**(7): p. 1185-1187.
25. Peterson, G.R. and W.P. Scarrah, *Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis*. J. Am. Oil Chem. Soc., 1984. **61**: p. 1593.
26. Harrington, K.J. and C. D'Arcy-Evans, *Transesterification in suit of sunflower seed oil*. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1985. **24**: p. 314-318.
27. Graille, J., et al., *Tentative de production d'acide gammalinolénique par la culture de l'onagre (genre Oenothera) (An attempt to produce gamma-linolenic acid from cultivated evening primrose (genus Oenothera))*. Oléagineux, 1985. **40**: p. 35-40.
28. Graille, J., et al., *Essais pilotes d'alcoolyses d'huiles végétales avec des catalyseurs naturels pour la production de carburants diesels (Vegetable oil alcoholysis pilot trials using natural catalysts to produce diesel fuels)*. Oléagineux, 1986. **41**(10): p. 457-464.
29. Krawczyk, T., *Biodiesel*. Inform, 1996. **7**(8): p. 801-822.
30. Pryde, E.H., *Vegetable oil as diesel fuel: overview*. JAOCS, 1983. **60**: p. 1557-1558.
31. Chang, Y.Z.D., et al., J. Am. Oil Chem. Soc., 1996. **73**: p. 1549.
32. Clark, S.J., et al., *Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines*. J. Am. Oil Chem. Soc., 1984. **61**: p. 1632.
33. Masjuki, H. and M.S. Sapuan, *Palm oil methyl esters as lubricant additive in a small diesel engine*. J. Am. Oil Chem. Soc., 1995. **12**: p. 609-612.
34. Nabi, M.N., M.S.S. Akhter, and M.Z. Mhia, *Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel-biodiesel blends*. Bioresour. Technol., 2006. **97**: p. 372-378.

35. Ferrari, R.A., V.S. Oliveira, and A. Scabio, *Biodiesel from soybean: characterization and consumption in an energy generator*. Quimica Nova, 2005. **28**(1): p. 19-23.
36. Vicente, G., M. Martínez, and J. Aracil, *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems*. Bioresour. Technol., 2004. **92**(3): p. 297-305.
37. Clayden, J., et al., *Organic Chemistry*. Oxford University Press, 2001: p. 290-291.
38. Nouredдини, H., D. Harkey, and Medikonduru, *A continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty acids*. J. Am. Oil Chemists Society, 1998. **75**(12): p. 1775-1783.
39. March, J. and M. Smith, *March's Advanced Organic Chemistry*. 5th ed. 2001: Wiley-Interscience. 484-486, 997, 1535.
40. Wright, H.J., et al., *A report on ester interchange*. Oil & Soap, 1944. **21**(1): p. 145-148.
41. Ma, F. and M.A. Hanna, *Biodiesel production: a review*. Bioresource Technology, 1999. **70**: p. 1.
42. Nouredдини, H. and V. Medikonduru, *Glycerolysis of Fat and Methyl Esters*. J. Am. Oil Chem. Soc., 1997. **74**(4): p. 419-425.
43. Schuchardt, U., R. Sercheli, and R.M. Vargas, *Transesterification of vegetable oils*. J. Braz. Chem. Soc., 1998. **9**: p. 199-210.
44. Rabelo, I.D., *Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura*. 2001, CEFET: Curitiba.
45. Nye, M.J., et al., *Conversion of used frying oil to diesel fuel by trans-esterification-preliminary tests*. Journal of the American Oil Chemists Society, 1983. **60**(8): p. 1598-1601.

46. Suarez, P.A.Z., et al., *Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica*. Química Nova, 2007. **30**(3): p. 667-676.
47. Hatakeyama, T. and F.X. Quinn, *Fundamentals and Applications to Polymer Science*. Thermal Analysis, 1994: p. 89-92.
48. Zanier, A. and H.W. Jackle, *Heat capacity measurements of petroleum fuels by modulated DSC*. Thermochemica Acta, 1996. **287**(2): p. 203-212.
49. Fukuda, H., A. Kondo, and H. Noda, *Biodiesel fuel production. by transesterification of oils*. J. Biosci. Bioeng., 2001. **92**: p. 405-416.
50. Schuchardt, H., R.M. Vargas, and G. Gelbard, *Alkylguanidines as catalysts for the transesterification of rapeseed oil*. J. Mol. Catal. A: Chem., 1995. **99**(2): p. 65.
51. Abreu, F.R., et al., *New metal catalysts for soybean oil transesterification* J. Am. Oil Chem. Soc., 2003. **80**: p. 601-604.
52. Abreu, F.R., et al., *Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols*. J. Mol. Catal. A: Chem., 2004. **209**: p. 29.
53. Schuchardt, U., R.M. Vargas, and G. Gelbard, *Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes*. J. Mol. Catal. A: Chem., 1996. **109**: p. 37.
54. Gelbard, G. and F.C.R. Vielfaure-Joly, Acad. Sci. Paris, 2000. **3**: p. 563.
55. Peter, S.K.F., et al., *Alcoholysis of triacylglycerols by heterogeneous catalysis*. Eur. J. Lipid Soc. Technol., 2002. **104**: p. 324.
56. Furuta, S., H. Matsushashi, and K. Arata, *Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure*. Catal. Commum, 2004. **5**: p. 721-723.
57. Posorske, L.H., *Industrial scale application of enzymes to the fats and oil industry*. J. Am. Oil Chem. Soc., 1984. **61**: p. 1758-1760.
58. Zaks, A. and A.T. Gross, in *WormPatent*. 1990. p. 113.

59. Mittelbach, M., G. Roth, and A. Bergmann, *Simultaneous gas chromatographic determination of methanol and free glycerol in biodiesel*. Chromatographia, 1996. **42**: p. 431-434.
60. Plank, C. and E. Lorbeer, *On-line liquid chromatography-gas chromatography for the analysis of free and esterified sterols in vegetable oil methyl esters used as diesel fuel substitutes*. J. Chromatogr. A, 1994b. **683**(1): p. 95-104.
61. Anderson, J.L., et al., *Separation of racemic sulfoxides and sulfinate esters on four derivatized cyclodextrin chiral stationary phases using capillary gas chromatography*. J. Chromatogr. A, 2002. **946**(1-2): p. 197-208.
62. Gutnikov, G., *Fatty acid profiles of lipid samples*. J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl., 1995. **671**: p. 71-89.
63. Helrich, K., *Official Methods of Analysis of the Association of Analytical Chemists*. 15th ed. Vol. 2. 1990: AOAC: Arlington. 963.
64. Ratnayake, W.M., *Overview of methods for the determination of trans fatty acids by gas chromatography, silver-ion thin-layer chromatography, silver-ion liquid chromatography, and gas chromatography/mass spectrometry*. JAOCS, 2004. **87**(2): p. 523-539.
65. Bau, K. and J.M. Halket, *Handbook of derivatives for chromatography*. 1996, Chichester: John Wiley: London, England.
66. Christie, W.W., *Lipid Analysis*. 3rd ed. Bridge-water ed. T.O. Press. 2003, England.
67. Czauderna, M. and J. Kowalczyk, *Separation of some mono-, di- and tri-unsaturated fatty acids containing 18 carbon atoms by high-performance liquid chromatography and photodiode array detection*. Journal of Chromatography B, 2001. **760**(1): p. 165-178.
68. Li, Z., et al., *Analysis of fatty acids in mouse cells using reversed-phase high-performance liquid chromatography*. Chromatographia, 2001. **54**: p. 463-467.
69. Knothe, G., *Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel*. ASAE, 2001. **44**(2): p. 193-200.

70. Mittelbach, M., *Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel*. Bioresour. Technol., 1996. **27**(5): p. 435-437.
71. Knothe, G., A&G, 2002. **12**: p. 222.
72. Ali, Y., M.A. Hanna, and S.L. Cuppett, *Fuel properties of tallow and soybean oil esters*. J. Am. Oil Chem. Soc., 1995. **72**: p. 1557-1564.
73. Sridhararan, R. and I.M. Mathai, *Transesterification reactions*. J. Sci. Ind. Res., 1974. **33**: p. 178-187.
74. Stoumas, S., E. Lois, and A. Serdari, *Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel fuel* J. Am. Oil Chem. Soc., 1995. **72**(4): p. 433-437.
75. Dermirbas, A., *Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods*. Progress in Energy and Combustion Science, 2005. **31**: p. 466-487.
76. www.biodieselbr.com. consultado em 17/09/2006.
77. www.rubitherm.com. consultado em 15/10/2006.
78. Ghoneim, A.A., S.A. Klein, and J.A. Duffie, *Analysis of collector-storage building walls using phase-change materials*. Solar Energy, 1991. **47**: p. 237-242.
79. Zalba, B., et al., *Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications*. Applied Thermal Engineering, 2003. **23**: p. 251-283.
80. Farid, M.M., et al., *A review on phase change energy storage: materials and applications*. Energy Conversions & Management, 2004. **45**: p. 1597-1615.
81. Abhat, A., *A low temperature latent thermal energy storage system: heat storage materials*. Solar Energy, 1983. **30**: p. 313-332.
82. Lane, G.A., *Low temperature heat storage with phase change materials*. International Journal of Ambient Energy, 1980. **1**: p. 155-168.
83. Biswas, D.R., *Thermal energy storage using sodium sulphate decahydrate and water*. Solar Energy 1977. **19**: p. 99-100.

84. Telkes, M., *Nucleation of super saturated inorganic salt solution*. Indust. Eng. Chem. , 1952. **44**: p. 1308-1310.
85. Hadjieva, M., S. Kanev, and J. Argirov, *Thermophysical properties of some paraffins applicable to thermal energy storage*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1992. **27**: p. 181-187.
86. Bruno, F. *Using phase change materials (PCMs) for space heating and cooling in buildings*. in AIRAH. 2004. Australian.
87. Hasnain, S.M., *Review on sustainable thermal energy storage Technologies, part I: heat storage materials and techniques*. Energy Convers Manage, 1998. **39**(11): p. 1127-1138.
88. Farid, M.M. and R.M. Husian, *An electrical storage heater using phase-change. method of heat storage*. Energy Convers Manage, 1990. **30**: p. 219-230.
89. Farid, M.M. and A.K. Mohamed, *Effect of natural convection on the process of melting and solidification of paraffin wax*. Chemical engineering communications, 1987. **57** (1-6): p. 297-316.
90. Sari, A. and K. Kaygusuz, *Thermal performance of myristic acid as phase change thermal for energy storage materials*. Renewable Energy, 2001. **24**: p. 303-317.
91. Farid, M.M., Y. Kim, and A. Kanzawa, *Thermal performance of heat storage module using PCM's with different melting temperatures-experimental*. Trans.ASME, 1990. **112**: p. 125-131.
92. Hasan, A., *Phase change material energy storage system employing palmitic acid*. Solar Energy, 1994. **52**(2): p. 143-154
93. Feldman, D., et al., *Fatty acids and their mixtures as phase change materials for thermal energy storage*. Solar Energy Mater., 1989. **18**: p. 201-216.
94. Dimaano, M.N.R. and A. Escoto, *Preliminary assessment of a mixture of capric acid and lauric acid for low-temperature thermal energy storage*. Energy, 1998. **23**: p. 421-427.

95. Bailey, J.A., et al., *Research on solar energy storage subsystems utilizing the latent heat of phase change of paraffin hydrocarbons for the heating and cooling of buildings*, North Carolina State Univ., Raleigh. Dept. of Mechanical and Aerospace Engineering.: North Carolina.
96. Kedl, R.J. and T.K. Stovall, *Activities in support of the wax-impregnated wallboard concept: thermal energy storage researches activity review*. 1989, US Department of Energy: New Orleans, Louisiana, USA.
97. Salyer, I.O. and A.K. Sircar. *Phase change materials for heating and cooling of residencial buildings and other applications*. in *25th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*. 1990.
98. Neeper, D.A. *Potencial benefits of distributed PCM thermal storage*. in *14th National Passive Solar Conference*. 1989. Denver, Colorado, USA: American Solar Energy Society.
99. Neeper, D.A., *Thermal of dynamics wallboard with latent heat storage*. Solar Energy, 2000. **68**(393-403).
100. Dincer, I. and M.A. Rosen, *Thermal Energy Storage: Systems and Applications*, ed. Wiley. 2002: Hardcover. 596.
101. Marshall, R. and C. Dietsche, *Comparisions of paraffin wax storage subsystem models using liquid heat transfer media*. Solar energy Materials and Solar Cells, 1982. **92**: p. 503-511.
102. Farid, M.M., F.A. Hamad, and M. Abu-Arabi, *Phase change cool storage using dimethyl-sulfoxide*. Energy Conversions & Management, 1998. **39**: p. 819-826.
103. Farid, M.M. and A. Kanzawa, *Thermal performance of heat storage module using PCM's with different melting temperatures-mathematical modelling*. Trans ASME, J. Solar Energy Eng, 1989. **111**: p. 152-157.
104. Velraj, R., et al., *Heat transfer enhancement in a latent heat storage system*. Solar energy Materials and Solar Cells, 1999. **65**: p. 171-180.

105. De Jong, A.G. and C.J. Hoogendoorn. *Improved of heat transport in paraffin for latent heat storage systems*. in *TNO Symposium on Thermal Storage of Solar Energy*. 1980. Amsterdam, Holland.
106. Eftekhari, J., A. Haji-Sheikh, and D.Y.S. Lou, *Heat transfer in paraffin wax thermal storage system*. J Solar Energy Eng, 1984: p. 299-306.
107. Ismail, K.A.R., C.L.F. Alves, and M.S. Modesto, *Numerical and experimental study on the solidification of PCM around a vertical axially finned isothermal cylinder*. Appl Therm Eng, 2001. **21**: p. 53-77.
108. Saitoh, T. and K. Hirose, *High performance of phase change thermal energy storage using spherical capsules*. Chem. Eng. Commun, 1986. **41**: p. 39-58.
109. Wood, R.J., et al. *Low temperature thermal energy storage using packed beds of encapsulated phase change materials*. in *International Conference on Energy Storage*. 1981. Brighton, UK.
110. Farid, M.M., *Solar energy storage with phase change*. J Solar Energy Eng, 1986. **4**: p. 11-29.
111. <http://botanical.com>. consultado em 12/10/2006.
112. Lakshminarayana, G., M.M. Paulose, and B.N. Kumari, *Characteristics and compositions of newer varieties of Indian castor seed and oil*. J. Amer. Oil Chem. Soc., 1984. **61**(12): p. 1871-1872.
113. Costa, H.M., et al., *Effects from the castor oil on silica-filled natural rubber compounds*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2004. **14**(1): p. 46-50.
114. Adomako, D., *Fatty acid composition and characteristics of Pentadesma butyracea fat extracted from Ghana seeds*. J. Sci. Food. Agric., 1979. **28**: p. 384-386.
115. Ang, et al., *Asian Foods: Science and Technology*. 1999.
116. Alander, J. and A.-C. Anderson, *The shea butter family – the complete emollient range for skin care formulations*, Cosmetics and Toiletries Manufacture Worldwide: Sweden.
117. <http://en.wikipedia.org>.

118. Weiss, T.J., *Commercial oil sources*. Food Oils and Their Uses. 1983, Westport: CTAVI Publishing Company. 49-51.
119. Sonntag, N.O.V., *Composition and characteristics of individual fats and oils*. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Vol. 1. 1979, New York, NY: A Wiley-Interscience Publication. 49-51.
120. Pantzaris, T.P.V., *Pocketbook of palm oil uses*. 1995, Kuala Lumpur: The Palm Oil Research Institute of Malaysia. 9-14.
121. Rossel, J.B. and e. al, *Composition of oil*. J. Am. Oil Chem. Soc., 1985. **62**(2): p. 233.
122. Sonntag, N.O.V., *Composition and characteristics of individual fats and oils*. 4 ed. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Vol. 1. 1979, New York, NY: A Wiley-Interscience Publication. 374-382.
123. Sonntag, N.O.V., *Composition and characteristics of individual fats and oils*. 4 ed. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Vol. 1. 1979, New York, NY: A Wiley-Interscience Publication. 352-362.
124. Weiss, T.J., *Commercial oil sources*. 2 ed. Food oils and their uses. 1983, Westport, CT: The AVI Publishing Company. 36.
125. Eskin, N.A.M., et al., *Oils and oilseeds*. 5th ed. Bailey's Industrial Oil & Fat Products, ed. Y.H. Hui. Vol. 2. 1996: John Wiley & Sons. 1-95.
126. Przybylski, R., *Canola oil: Phsysical and chemical properties*. Canola Council of Canada: p. 1-12.
127. Knothe, G., R.O. Dunn, and M.O. Bagby. *Biodiesel: The use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels*. in *Fuels and Chemicals from Biomass*. Washington, D.C.: American Chemical Society.
128. Sonntag, N.O.V., *Composition and characteristics of individual fats and oils*. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Vol. 1. 1979, New York, NY: AWiley-Interscience Publication. 382-387.

129. Applewhite, T.H., *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3rd ed. Vol. 9. 1980, New York, NY: John-Wiley & Sons. 795-811.
130. Gunstone, F.D., J.L. Harwood, and F.B. Padley, *Lipid Handbook*. 2nd ed. 1994, London: Chapman & Hall.
131. Binder, R.G., et al., *Chromatographic analysis of seed oils. Fatty acid composition of castor oil*. J. Am. Oil Chem. Soc., 1962. **39**: p. 513-517.
132. Leung, A.Y., *Encyclopedia of common natural ingredients used in food, drugs, and cosmetics*, ed. J.W. Sons. 1980, New York.
133. Lipp, M. and E. Anklam, *Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate - Part A. Compositional data*. Food Chemistry, 1998. **62**(1): p. 73-97.
134. Laureles, L.R., et al., *Variability in fatty acid and triacylglycerol composition of the oil of coconut (Cocos nucifera L.) hybrids and their parentals*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002. **50**: p. 1581-1586.
135. www.agropalma.com.br. consultado em 23/09/2006.
136. Balachandran, C., *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 1985. **62**: p. 1583.
137. Moretto, E. and R. Fett, *Óleos e gorduras vegetais – processamento e análises*. 2ª ed, ed. UFSC. 1989, Florianópolis. 179.
138. Noiret, J.M. and W. Wuidart. *Possibilities for improving the fatty acid composition of palm oil – results and prospects*. in *International Developments in Palm Oil*. 1976. Kuala Lumpur; Malaysia.
139. Noiret, J.M. and W. Wuidart. *Possibilities for improving the fatty acid composition of palm oil – results and prospects*. in *International Developments in Palm Oil*. 1977. Kuala Lumpur; Malaysia.
140. Neto, P.R. and e. al., *Produção de biocombustível alternativo ao óleo de diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras*. Química Nova, 2000. **23**(4): p. 531-537.
141. Downey, R.K., *Canola: A quality brassica oil seed* J. Janick and J. E. Simon ed. Advances in new crops. 1990, Portland, OR: Timber Press. 211-217.

142. Ferreira, J.M., et al., *Carcass fatty acid composition of broiler fed different sources of energy*. Arq. Bras. Med. Vet. Zootec., 1999. **51**(2).
143. Abigor, R.D., et al., *Lipase-catalysed production of biodiesel fuel from some Nigerian lauric oils*. Biochem. Soc. Trans., 2000. **28**: p. 979–981.
144. Avella, F., A. Galtieri, and A. Fiumara, Riv. Combust. , 1992. **46**: p. 181-188.
145. Bagby, M.O. . in *Proceedings of the Nineth international conference on jojoba and its uses and of the Third International Conference on New Industrial Crops and Products*. 1996. USA: Association for the Advancement of Industrial Crops.
146. Peterson, C.L., et al., *Fumigation with propane and transesterification effects on injector coking with vegetables oils fuels* Trans. ASAE, 1987. **30**(1): p. 28-35.
147. Kaufman, K.R. and M. Ziejewski, *Sunflower methyl esters for direct injected diesel engines*. Trans. ASAE, 1984. **27**(1): p. 1626-1633.
148. *National Institute of Oilseeds products trading rules*. 1994. p. 84-85.
149. Hammond, L., et al., *Handbook of shea processing using a manual operated bridge press*, ed. N.R. Institute, England.
150. O., F.A., *Past harvest and processing technologies of African staple foods*, ed. A.S. Bulletins. Vol. 89. 1991.
151. Achaya, K.T., *Chemical derivatives of castor oil*. J. Am. Oil Chem. Soc., 1971. **48**(11): p. 758-763.
152. Naughton, F.C., et al., *Castor oil*. Wiley and Sons ed. Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 5. 1979, New York. 1-15.
153. James, A.T., H.C. Hadaway, and J.P.W. Webb, *The biosynthesis of ricinoleic acid*. Biochem. J., 1965. **95**: p. 448-452.
154. Ogunniyi, D.S., *Castor oil: A vital industrial raw material*. Bioresource Technology, 2006. **97**: p. 1086-1091.
155. <http://www.agbangakarite.com>.

156. Casten, J. and H.E. Syder, *Understanding pressure extraction of vegetable oil*. Volunteers in Technical Assistance (VITA), 1985. **40**: p. 2.
157. Dencaussel, et al., *Comparaison des compositions lipidiques des beurres de pentadesma et de karité*. OCL-Oleagineux Corps Gras Lipides, 1995. **2**(2): p. 143-147.
158. Jacobsberg, B., *Causes de l'adification du beurre du karité au cours de la préparation et du stockage des amandes*. Oléagineux, 1977. **32**: p. 529-533.
159. Gramacho, I.C.P., et al. *Cultivo e beneficiamento do cacau na Bahia*. in CEPLAC. 1992. Ilhéus.
160. <http://www.scentsanctuary.ca>.
161. Lyon, C.K. and V.H. Garret, *New castor oil - based urethane elastomers*. J. Am. Oil Chem. Soc., 1973. **50**(4): p. 112-114.
162. Machacon, H.T.C., et al., *The effect of coconut oil and diesel fuel blends on diesel engine performance and exhaust emissions*. JSAE Review, 2001. **22**: p. 349-355.
163. Gorjaev, M.I. and N.A. Evdakova, *Spravotschnik po gasoshidkostroi khromatografii organitscheskikh kislót*, ed. Nauka. 1997: Kazakhskoi SSR, Alma-Ata.
164. May, C.Y., et al., *Palm diesel: green and renewable fuel from palm oil*. Malaysia Palm Oil Board, 2005: p. 3-7.
165. Kheiri, M.S.A., *Present and prospective development in the palm oil processing industry*. J. Am. Oil Chem. Soc., 1985. **62**(2): p. 210-211.
166. Firestone, D., *Physical and chemical characteristics of oil, fats and waxes*. AOCS Press, 1999.
167. Miranda, R.d.M. and R.D. Moura. *Óleo de dendê, alternativa ao óleo diesel como combustível para geradores de energia em comunidades da Amazônia*. in *Proceedings of the 3. Encontro de Energia no Meio Rural*. 2000. Campinas, SP.
168. Foon, C.S., et al., *Palm Biodiesel: Gearing towards Malaysian biodiesel standards*. Malaysia Palm Oil Board, 2005: p. 28-34.

169. Messina, M.J., et al., *Soy intake and cancer risk: a review of the in vitro and in vivo data*. Nutr. Cancer, 1994: p. 113-131.
170. Vieira, C.R., L.C. Cabral, and A.C.O.d. Paula, *Proximate composition and amino acid, fatty acid and mineral contents of six soybean cultivars for human consumption*. Pesq. agropec. bras., 1999. **34**: p. 1277-1283.
171. www.biotechnologyonline.gov.au, consultado em 08/01/2007.
172. Soares, J.J., L.H.A. Araújo, and F.A.S. Batista. *Mamona*. in *Embrapa*. 2001. Campina Grande, Brasil.
173. Adams, J. and et.al. *Sunflower*. in *The National Sunflower Association*. 1982. Bismark, ND.
174. McLafferty, F.W., *Intrepretation of mass spectra*. 3rd ed. University Science Books. 1980, Mill Valley, CA.
175. Ryhage, R. and E. Stenhagen, *Mass spectrometric studies. I. Saturated normal long-chain methyl esters*. Arkiev Kemi, 1959. **13**: p. 523.
176. Plank, C. and E. Lorbeer, *Minor components in vegetables oil methy esters: 1. Sterols in rapseed oil methyl ester*. Fett Wis. Technol., 1994a. **96**(10): p. 379-386.
177. Murphy, R.C., *Handbook of Lipid Research - Mass Spectrometry of Lipids*, ed. F. Snyder. Vol. 7. 1993, New York: Plenum Press.
178. Murata, T. and S. Takahashi, *Analysis of triglyceride mixtures by gas chromatography-mass spectrometry*. Analytical Chemistry, 1973. **45**: p. 1816-1823.
179. Nytoft, H.P., J.A. Bosejen-Hoefoed, and F.G. Christiansen, *C26 and C28-C34 28 norhopanes in sediments and petroleum* Organic Geochemistry, 2000. **31**: p. 25-39.